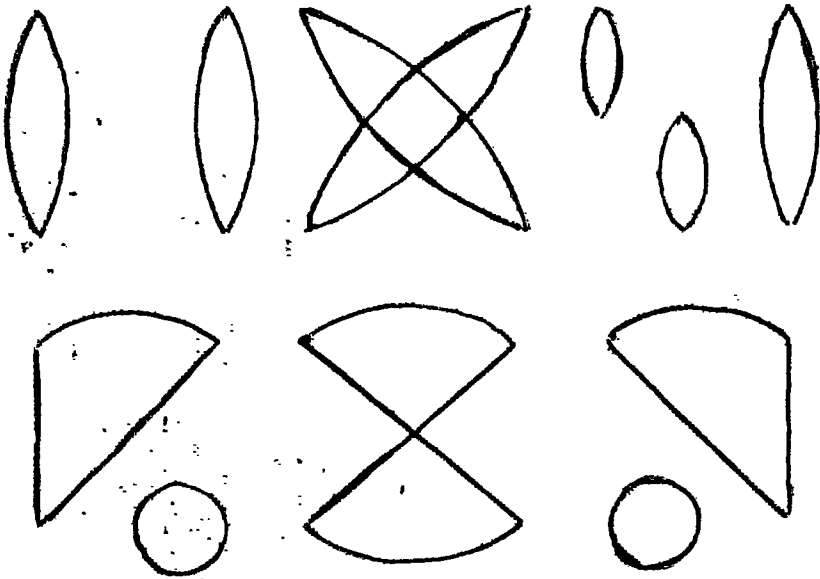


— 46 —

Figure 1



MANY-ELECTRON THEORY

by

STANLEY RAIMES

Department of Mathematics
Imperial College
University of London

North-Holland Publishing Company
Amsterdam — London 1972

С. РЕЙМС

**ТЕОРИЯ
МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ
СИСТЕМ**

Перевод с английского
В. В. Толмачёва

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1976**

Книга представляет собой элементарно написанный учебник по формализму квантовополевого формализма теории возмущений, развиваемой для многоэлектронных систем общего вида (представление вторичного квантования, операторы рождения и уничтожения, фейнмановские диаграммы, одно- и двухэлектронные функции Грина). Этот формализм в книге излагается применительно к теории свободного электронного газа в металлах. В частности, в книге подробно обсуждаются теория Бома — Пайнса и теория Гелл-Мана — Бракнера корреляционной энергии основного состояния этого газа.

Книга написана ясно, с подробным и полным проведением промежуточных вычислений, обычно опускаемых другими авторами. Ее можно рекомендовать студентам младших и старших курсов и аспирантам физико-математических специальностей, а также всем тем, кто хотел бы ближе познакомиться с этой интересной областью теоретической физики.

Редакция литературы по физике

Книг, посвященных изложению теории фейнмановских диаграмм, в частности для многочастичных квантовомеханических систем, и применениям этой теории к проблеме корреляционной энергии свободного электронного газа, на русском языке довольно много. Тем не менее предлагаемая вниманию читателя книга С. Реймса «Теория многоэлектронных систем» выгодно отличается от них тем, что в ней все нужные рассуждения, обычно опускаемые другими авторами, проведены исключительно подробно и полно и, кроме того, проиллюстрированы большим количеством наглядных убедительных примеров.

Автор поставил своей целью доступно изложить самые основные факты из (несомненно, математически очень сложной) квантовомеханической теории многочастичных, точнее многоэлектронных, систем на примере теории свободного электронного газа в металлах. Он постарался это сделать так, чтобы читатели получили полное, можно сказать, исчерпывающее представление об этой интересной и важной области современной теоретической физики.

В книге четко прослеживаются две основные линии изложения: а) полное и подробное изложение так называемой полевой формы теории возмущений для общей многоэлектронной системы; б) детальное изложение теории корреляционной энергии свободного электронного газа.

Что касается первой линии, то в гл. 1 и 2 очень подробно изложена теория, обосновывающая известный вид полного гамильтониана многоэлектронной системы в представлении вторичного квантования (этот гамильтониан является суммой квадратичной и четверной формы по операторам рождения и уничтожения одноэлектронных состояний). В гл. 3 обсуждаются основы метода Хартри—Фока. В гл. 5 и 6 подробно описан общий формализм теории возмущений, основанной на адиабатической гипотезе. В гл. 7 и 8, в определенном смысле центральных в книге, изложена теория фейнмановских диаграмм, нужных для вычисления энергии основного состояния многоэлектронной системы. В гл. 10 и 11 даны теория функций Грина и

теория фейнмановских диаграмм для одноэлектронной и двухэлектронной функций Грина.

Что касается второй линии книги, то в гл. 3 изложены результаты формального применения теории возмущений к проблеме свободного электронного газа и показано, что поправка второго порядка к энергии основного состояния расходится; в гл. 4 обсуждается плазменная теория Бома и Пайнса, и, наконец, в гл. 9 изложена известная плазменная теория Гелл-Мана и Бракнера, которая хорошо иллюстрирует общую теорию, развитую в гл. 5—8.

Хотя совместное изложение в книге формализма полевой формы теории возмущений для общих многоэлектронных систем и теории корреляционной энергии свободного электронного газа и лишает книгу известной логической стройности, однако оно существенно помогает автору сделать книгу доступной широкому кругу читателей, потому что имеется возможность иллюстрировать на примере хорошо известной системы практическую значимость и важность результатов общей абстрактной теории многоэлектронных систем.

Данная книга интересна еще и тем, что автор не стремится в ней изложить математически формально строго всю имеющуюся теорию. Вместо этого он старается дать читателям практические навыки владения теорией (в особенности техникой фейнмановских диаграмм) и основные представления о важных, принципиальных моментах теории, так что фактически данная книга — это очень хороший учебник.

При переводе книги был по возможности сохранен живой характер изложения материала, и, чтобы у читателей получилось более полное представление об излагаемых в книге вопросах, было сочтено разумным написать специальные примечания к гл. 2—4 и 7 (они помещены в конце соответствующих глав). Кроме того, часто встречающиеся ссылки на книгу автора (*Wave Mechanics Electrons in Metals, North-Holland, 1961*) в тех случаях, где речь идет об общеизвестных положениях квантовой механики, были опущены, а ко всем действительно важным ссылкам были даны пояснения.

В заключение остается выразить надежду, что эта содержательная и полезная книга Реймса найдет признание у студентов и аспирантов физико-математических специальностей, а также у всех научных работников, интересующихся рассматриваемыми в книге вопросами.

В. В. Толмачёв

Истинный смысл моих теорем и утверждений состоит в следующем: тот, кто поймет меня и поймет до конца, обнаружит, что они ничего особенного не содержат. И это только после того, как он разберется в теоремах и одолеет их (он должен, так сказать, забыть про все те лестницы, по которым взбирался, чтобы достигнуть вершины).

Он должен поставить себя выше этих теорем, только тогда он поймет суть дела.

О чем не можешь сказать, о том нужно молчать.

Людвиг Витгенштейн. «Логико-философский трактат»

Теория многих частиц — это, безусловно, одна из самых трудных глав квантовой механики, но важность ее в теоретической физике все возрастает и возрастает, в особенности в теории твердого тела. Многие студенты и научные работники, заинтригованные и озадаченные стремительным вторжением в последние годы техники фейнмановских диаграмм и техники функций Грина в различные разделы теоретической физики, несомненно, стремятся познакомиться с этим предметом. Однако они часто обнаруживают, что не только оригинальные статьи, но даже и книги, предназначенные (по утверждениям их авторов) для начинающих, оказываются для них непреодолимыми. Эти горькие слова относятся, к сожалению, ко многим: как к работающим в области теоретической металлургии или квантовой химии, так и к специалистам по теории твердого тела, которые начали работать в этой интересной области еще тогда, когда знание квантовополевой теории не было *sine qua non*. Следует добавить, что даже студентам физикам-теоретикам старших курсов, которым посчастливилось получить более основательную математическую подготовку, часто приходится принимать без доказательства многие утверждения, происхождение которых для них покрыто тайной, но в справедливости которых они не могут и не должны сомневаться. Всем тем, кто понял и принял теорию таким образом, это положение вещей служит серьезным психологическим препятствием к дальнейшему продвижению вперед.

Автор писал данную книгу, имея в виду все эти категории читателей. Единственное, что требуется для ее понимания, — знание элементарной квантовой механики и тех несложных математических приемов, с которыми знакомят студентов младших курсов: физиков, металлургов, химиков. Что касается квантовой механики, то знания ее в объеме книги автора «*Wave Mechanics of Electrons in Metals*» (North-Holland, 1961) совершенно достаточно. Отдельные математические вопросы, которые не всегда излагаются на младших курсах, разъяснены в приложениях к данной книге.

Эта книга по замыслу автора не должна была затрагивать всех аспектов теории многих частиц (подробно рассматривается лишь многоэлектронная система, встречающаяся в теории металлов), однако описанные в ней математические методы равным образом приложимы ко всем многофермионным системам, а также, после небольших изменений, и к многобозонным системам. Некоторые хорошо развитые разделы многоэлектронной теории, такие, как диэлектрическая теория плазменных колебаний или теория, излагаемая в рамках метода уравнений движения, не включены в книгу, поскольку они несколько не лучше и не хуже разбираемых в ней теорий.

В намерения автора входило побудить читателя пробиться через все математические джунгли и преодолеть все препятствия, т. е. сделать так, чтобы читателю все стало ясно. Однако автор не стремился дать настолько исчерпывающее изложение всех необходимых сведений, чтобы после прочтения книги сразу можно было бы приступить к исследовательской работе или же легко читать всякую оригинальную статью по данному предмету. Скорее книга рассчитана на тех лиц, интерес которых к ее предмету не основной, а второстепенный; она, как надеется автор, послужит также и всем тем читателям, которые хотят получить предварительные знания для более основательного изучения предмета по исчерпывающим (но менее понятным) книгам и руководствам.

Некоторые задачи и упражнения, составленные к каждой главе, помещены в конце книги; их надо рассматривать как добавления к отдельным ее местам; все, что необходимо знать читателю для решения этих задач, содержится в нашем изложении.

Хотя основная цель книги учебная, она, конечно, не является просто компиляцией. Многие приведенные в книге доказательства и рассуждения, насколько автору известно, не публиковались ранее; проведено также много подробных рассуждений, которые нельзя найти в научной и учебной литературе по данному предмету. Вероятно, по этой причине, а возможно и по другим, в книге имеются ошибки и излишне сложно изложенные места. Ни одна из частей данной книги не показывалась экспертам до публикации, и только автор несет всю ответственность за все имеющиеся в книге недостатки. Автору хотелось бы заранее поблагодарить всех тех, кто укажет ему на серьезные ошибки или предложит, как улучшить текст книги.

С. Реймс

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В МНОГОЭЛЕКТРОННУЮ ПРОБЛЕМУ

§ 1. Введение

Исследование квантовомеханических систем, содержащих большое число электронов, становится практически неосуществимым, когда мы пытаемся включить в рассмотрение взаимодействие между электронами. Однако, к счастью, в ряде случаев можно прийти к разумным результатам, полностью пренебрегая этим взаимодействием или только учитывая его грубо, в среднем, т. е. считая, что электроны движутся более или менее независимо друг от друга в некотором среднем поле. В других случаях *приближение независимых электронов*, к сожалению, неверно.

Многоэлектронная проблема — это проблема учета эффектов взаимодействия электронов друг с другом. Она, таким образом, включает в себя большое число отдельных конкретных проблем. В этой книге, однако, мы будем заниматься в основном только одной из них, а именно проблемой расчета полной энергии основного состояния многоэлектронной системы в металлах, или, точнее, той части энергии, которую называют *корреляционной энергией*¹⁾. Математические методы, описываемые в данной книге в применении к этой частной проблеме, такие, как метод теории возмущений или метод функций Грина, конечно, пригодны для вычисления других величин многоэлектронных и вообще многочастичных систем.

В принципе математические методы, которые описаны в данной книге, можно использовать для изучения любой многоэлектронной системы, например атома, молекулы или твердого тела, однако на практике могут встретиться большие трудности вычислительного и другого характера. Каждую конкретную систему поэтому необходимо рассматривать по-своему. Сначала наше рассмотрение будет носить настолько более общий харак-

¹⁾ См. § 4 гл 4 и гл 9 Элементарное обсуждение многоэлектронной проблемы читатель может найти в книге автора: *Raimes S, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1961* В дальнейшем для удобства из-за многократных ссылок на упомянутую книгу мы будем использовать для нее сокращенное обозначение ВМ. Корреляционная энергия, например, формально определена и обсуждается в ВМ, § 95.

тер, насколько это возможно, однако все же мы будем иметь в виду какой-нибудь металл, скажем натрий, валентные электроны которого можно считать газом почти свободных электронов, движущихся в решетке, образованной из остовов положительных ионов. Мы подробно обсудим ниже применимость приближения свободных электронов к этой многоэлектронной системе

В настоящей главе мы начнем изучение многоэлектронной проблемы, пользуясь методами элементарной волновой механики, и выведем некоторые важные формулы, которые нам понадобятся в дальнейшем для сравнения с формулами, получаемыми при применении более сложных математических методов, излагаемых в последующих главах данной книги.

§ 2. Уравнение Шредингера

Квантовомеханическая система, рассматриваемая нами, — это система совершенно общего вида, состоящая из N электронов, движущихся в некотором внешнем электростатическом поле; в этом поле потенциальная энергия электрона в пространственной точке \mathbf{r} равна $V(\mathbf{r})$. Основное приближение, которое мы делаем, состоит в том, что мы принимаем во внимание только электростатическое взаимодействие электронов друг с другом и с внешним полем и полностью пренебрегаем *магнитными взаимодействиями*, имеющими намного меньший порядок величины. Квантовомеханический гамильтониан нашей системы, таким образом, запишем в следующем виде:

$$H = H_0 + H', \quad (1.1)$$

где

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \quad (1.2)$$

и

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.3)$$

здесь H_0 — гамильтониан системы, которая получилась бы из исходной, если бы в ней электроны перестали взаимодействовать друг с другом, H' — потенциальная энергия электростатического, или кулоновского, взаимодействия электронов друг с другом.

Уравнение Шредингера для нашей системы имеет следующий вид:

$$H\Psi = E\Psi; \quad (1.4)$$

в нем волновая функция Ψ — функция координат (пространственных и спиновых) всех электронов. Собственные значения E приведенного уравнения Шредингера — это *энергетические уровни* рассматриваемой квантовомеханической системы.

Дальше мы будем в основном интересоваться энергией и волновой функцией так называемого *основного состояния*, т. е. состояния с наименьшей энергией; все остальные состояния будем называть *возбужденными состояниями*.

Если бы не было H' , то можно было бы относительно просто решить уравнение (1.4), ибо это уравнение тогда превращается в уравнение с разделяющимися переменными. Таким образом, если бы уравнение Шредингера имело вид

$$H_0\Psi = E\Psi, \quad (1.5)$$

то мы могли бы написать

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N); \quad (1.6)$$

подставив это выражение для Ψ в (1.5) и **разделив на Ψ** , мы сразу нашли бы соотношение

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\psi_i} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i = E. \quad (1.7)$$

Каждое слагаемое суммы в левой части соотношения (1.7) зависит только от координат одного какого-либо электрона, так что (1.7) можно разбить на совокупность N следующих соотношений:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V(\mathbf{r}_i) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (1.8)$$

причем входящие сюда ϵ_i должны удовлетворять условию

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = E. \quad (1.9)$$

Хотя так мы действительно получаем некоторое решение уравнения Шредингера (1.5), однако функция Ψ , определяемая выражением (1.6), не является правильной волновой функцией по двум причинам

Во-первых, правильная волновая функция должна обязательно содержать спиновые координаты электронов. Если пренебречь *спин-орбитальным взаимодействием*, то включить в наше рассмотрение спиновые переменные, конечно, несложно, надо только вместо функций $\psi_i(\mathbf{r})$ взять функции

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r}) \chi_i(\zeta) \quad (1.10)$$

где ζ — спиновая координата, \mathbf{x} — комбинированное обозначение для \mathbf{r} и ζ вместе взятых, а функция χ_i — либо функция α , либо функция β , причем эти функции определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha(1) &= 1, & \alpha(-1) &= 0, \\ \beta(1) &= 0, & \beta(-1) &= 1.\end{aligned}$$

Присутствие в качестве множителей спиновых функций совершенно не влияет на вид соотношений (1.8) и (1.9).

Во-вторых, как известно, волновая функция любой системы квантовых частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной по отношению к перестановкам координат частиц. Частицы, волновые функции которых симметричны, называются *бозонами*; частицы, волновые функции которых антисимметричны, называются *фермионами*. (Фотоны, например, являются бозонами, а электроны — фермионами.) Вместо одного простого произведения (1.6) мы поэтому должны взять антисимметризованную сумму таких произведений, в которых электронные координаты переставлены всеми возможными способами. В результате с учетом спиновых переменных имеем волновую функцию

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P (-1)^p P \phi_1(\mathbf{x}_1) \dots \phi_N(\mathbf{x}_N), \quad (1.11)$$

где P — оператор некоторой перестановки координат N электронов, p — число отдельных парных транспозиций в перестановке P , а суммирование ведется по всем $N!$ различным перестановкам. Формула (1.11) — просто компактный способ записи следующего детерминанта:

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.12)$$

Множитель $1/(N!)^{1/2}$ введен для того, чтобы сделать функцию Φ нормированной на единицу¹⁾, при этом предполагается, что одноэлектронные функции $\phi_i(\mathbf{x})$ нормированы на единицу,

¹⁾ Подробнее это будет пояснено немного позже, см стр. 16. — *Прим. перев.*

т. е.

$$\int |\phi_i(x)|^2 dx = \int |\psi_i(r)|^2 dr = 1. \quad (1.13)^1$$

Функции ψ_i , разумеется, ортогональны друг другу, поскольку они суть собственные функции уравнения (1.8).

Для системы невзаимодействующих электронов, которую мы сейчас рассматриваем (гамильтониан ее H_0), однодетерминантной волновой функции Φ [см. (1.12)] отвечает та же самая энергия E , определяемая (1.9), что и функции Ψ [см. (1.6)], образованной одним-единственным произведением одноэлектронных функций. Таким образом, волновая функция основного состояния данной системы — это детерминант, элементами которого являются одноэлектронные функции, соответствующие самым нижним энергетическим уровням ϵ_i [по две такие функции (с противоположными спиновыми множителями) приходится на каждое орбитальное состояние $\psi_i(r)$].

Если теперь учесть, что в гамильтониане нашей многоэлектронной системы есть оператор взаимодействия H' , то мы будем иметь дело с полным уравнением Шредингера (1.4); это уравнение уже не допускает разделения переменных, и волновую функцию системы нельзя представить каким-то одним-единственным детерминантом, составленным из одноэлектронных функций. Тем не менее представляется возможным использовать однодетерминантные функции — решения уравнения (1.5) — в качестве базисных функций при построении теории возмущений по взаимодействию H' , другими словами, такой теории возмущений, в которой гамильтониан H_0 системы невзаимодействующих электронов берется в качестве нулевого гамильтониана, а кулоновское межэлектронное взаимодействие H' берется в качестве возмущения. В последующих главах данной книги мы покажем, как именно строить такую теорию возмущений; это, разумеется, не простое дело. Трудность состоит в том, что второй порядок данной формально развиваемой теории возмущений для энергии основного состояния оказывается бессмысленным, так как интеграл, через который выражается поправка второго порядка к энергии, расходится. Чтобы получить конечный результат, необходимо рассматривать поправки всех порядков (до бесконечности) вышеупомянутой формальной теории возмущений.

Хотя для построения решений уравнения (1.4) и можно, как это мы только что показали, использовать одноэлектронные

¹⁾ Интегрирование по x включает в себя суммирование по двум значениям спиновой переменной $\zeta = \pm 1$; таким образом,

$$\int |\phi_i(x)|^2 dx = \sum_{\zeta = \pm 1} \int |\psi_i(r)|^2 |\chi_i(\zeta)|^2 dr = \int |\psi_i(r)|^2 dr.$$

функции ϕ_i , орбитальные функции которых являются решениями уравнений (1.8), но это, по-видимому, не лучший способ выбора одноэлектронных функций. Лучше использовать в качестве базисных те одноэлектронные функции, которые получаются в методе Хартри или в методе Хартри — Фока. Однодетерминантные функции, построенные из таких одноэлектронных функций, не будут, конечно, являться решениями уравнения (1.5), однако решения уравнения Шредингера (1.4) можно выразить через бесконечные суммы этих однодетерминантных функций.

В следующих параграфах этой главы мы остановимся на общей теории однодетерминантных волновых функций, составленных неважно из каких одноэлектронных функций, но при единственном условии, чтобы эти одноэлектронные функции образовывали полную ортонормированную систему функций.

§ 3. Однодетерминантные волновые функции

Рассмотрим некоторую полную ортонормированную систему одноэлектронных функций $\phi_i(\mathbf{x})$, включающих спиновую переменную. Условие ортонормировки этих функций имеет следующий вид:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}, \quad (1.14)$$

а условие полноты можно записать в виде¹⁾

$$\sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}') \phi_i(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (1.15)$$

¹⁾ Под функцией $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ следует понимать функцию $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma\sigma'}$. Важное свойство полной ортонормированной системы функций состоит в том, что практически любую функцию, заданную внутри интервала, на котором устанавливается ортогональность функций, можно разложить по этой системе функций. То, что из этого свойства непосредственно следует формула (1.15), очень легко видеть: надо только разложить функцию $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ по функциям $\phi_i(\mathbf{x})$. Тогда мы получим формулу

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \sum_i B_i \phi_i(\mathbf{x}),$$

в которой B_i — некоторые коэффициенты. (Они не зависят от \mathbf{x} , но зависят, конечно, от \mathbf{x}' . — Прим. перев.) Помножая обе части формулы на $\phi_j^*(\mathbf{x})$ и интегрируя по всем \mathbf{x} , легко получить соотношение

$$\int \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi_j^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i B_i \int \phi_j^*(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = B_j,$$

при этом надо воспользоваться формулой (1.14). Левая часть этого соотношения — просто функция $\phi_j^*(\mathbf{x}')$; таким образом,

$$B_i = \phi_i^*(\mathbf{x}'),$$

так что действительно получается формула (1.15). Иногда условие (1.15) называют также *условием замкнутости* системы функций ϕ_i .

Каждая функция $\phi_i(\mathbf{x})$ является произведением вида (1.10) орбитальной и спиновой функций.

Построим теперь из наших одноэлектронных функций $\phi_i(\mathbf{x})$ так называемые N -электронные однодетерминантные функции. Одну такую однодетерминантную функцию мы запишем в виде

$$\Phi_a(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{a_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N); \quad (1.16)$$

здесь нижние индексы a_1, a_2 и т. д. — N различных целых чисел¹⁾, т. е. номера N некоторых различных одноэлектронных функций, отбираемых из совокупности одноэлектронных функций $\phi_i(\mathbf{x})$. Другую функцию мы запишем в подобном виде

$$\Phi_b(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{b_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{b_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{b_N}(\mathbf{x}_N), \quad (1.17)$$

здесь b_1, b_2 и т. д. обозначают некоторые целые числа.

Прежде всего докажем следующую теорему²⁾.

Если F — симметричный оператор, Φ_a и Φ_b — нормированные однодетерминантные функции, то справедлива формула:

$$\int \Phi_b^* F \Phi_a d\tau' = (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* F \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau'. \quad (1.18)$$

Симметричным оператором называется такой оператор, в который электронные координаты входят симметричным образом, так что для него справедливо соотношение $PF = F$. Таким образом, мы можем выполнить преобразования:

$$\begin{aligned} \int \Phi_b^* F \Phi_a d\tau' &= \\ &= \frac{1}{(N!)^{1/2}} \int \Phi_b^* F \sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{a_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \int (P^{-1} \Phi_b^*) \times \\ &\quad \times F \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P P \int \Phi_b^* F \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* F \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau'. \end{aligned} \quad (1.19)$$

¹⁾ Эти целые числа положительны и не равны друг другу. — Прим. перев.

²⁾ Эта теорема является обобщением теоремы, доказанной в ВМ на стр. 119. Заметим, что штрих при элементе объема $d\tau'$ указывает на то, что многократное интегрирование включает в себя также и соответствующее многократное суммирование по двум значениям каждой спиновой переменной. (В данном случае $d\tau' = d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N$. — Прим. перев.)

При написании второго равенства мы вынесли суммирование по P и оператор P за знак интеграла; чтобы уничтожить действие оператора P на Φ_b^* , мы поставили оператор P^{-1} перед Φ_b^* (он действует только на Φ_b^*). То, что теперь оператор P действует также и на F , неважно, так как $PF = F^1$). Числа парных транспозиций в перестановках P и P^{-1} одинаковы и равны p , поскольку оба оператора осуществляют одни и те же парные транспозиции, только в обратном порядке. Следовательно,

$$P^{-1}\Phi_b^* = (-1)^p \Phi_b^*,$$

так как перестановка P^{-1} просто производит p отдельных перестановок столбцов рассматриваемого детерминанта²⁾. Поскольку у нас уже был один множитель $(-1)^p$, то, следовательно, у нас теперь будет множитель $(-1)^{2p} = 1$; так мы приходим к третьему равенству в (1.19). Наконец, заметим, что значение определенного интеграла не зависит от того, каким способом мы будем обозначать его переменные интегрирования; следовательно, интеграл, появляющийся в третьей строке в (1.19), имеет одно и то же значение для всех перестановок P . Мы знаем, что имеется всего $N!$ перестановок P . Так мы приходим к окончательному, четвертому равенству в (1.19).

Используя формулу (1.18), непосредственно легко проверить, что рассматриваемые нами однодетерминантные функции *нормированы* на единицу. В самом деле

$$\begin{aligned} \int \Phi_a^* \Phi_a d\tau' &= (N!)^{1/2} \int \Phi_a^* \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \int \left[\sum_P (-1)^p P \phi_{a_1}^*(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}^*(\mathbf{x}_N) \right] \times \\ &\quad \times \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \int |\phi_{a_1}(\mathbf{x}_1)|^2 |\phi_{a_2}(\mathbf{x}_2)|^2 \dots |\phi_{a_N}(\mathbf{x}_N)|^2 d\tau' = \\ &= \int |\phi_{a_1}(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots \int |\phi_{a_N}(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N = 1; \end{aligned} \quad (1.20)$$

все остальные слагаемые в сумме по P в Φ_a^* дают нулевые вклады вследствие взаимной ортогональности функций ϕ_{a_i} .

Можно также легко проверить, что рассматриваемые однодетерминантные функции *ортогональны* друг другу. Действи-

¹⁾ Операторы действуют на функции, а не на операторы; здесь фактически используется факт переставимости операторов P и F , т. е. соотношение $PF = FP$. Кроме того, при вынесении P за знак интеграла нужно полагать, что этот оператор переставляет не $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$, а a_1, \dots, a_N . — *Прим. перев.*

²⁾ Поэтому детерминант умножается на $(-1)^p$. — *Прим. перев.*

тельно, положим, что Φ_a и Φ_b суть *различные* однодетерминантные функции; это значит, что наборы целых чисел a_i и b_i различаются по крайней мере одним целым числом. Предположим, например, что

$$\begin{aligned} a_i &= b_i \text{ при } i \neq j, \\ a_j &\neq b_j. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Тогда, как легко видеть, имеет место следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \int \Phi_a^* \Phi_b d\tau' &= \\ &= \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}^*(\mathbf{x}_N) \right] \phi_{b_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{b_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \int |\phi_{a_1}(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots \int \phi_{a_j}^*(\mathbf{x}_j) \times \\ &\quad \times \phi_{b_j}(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \dots \int |\phi_{a_N}(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N = 0; \end{aligned} \quad (1.22)$$

нулевой результат получается потому, что функции ϕ_{a_i} и ϕ_{b_j} ортогональны друг другу. Когда Φ_a и Φ_b различаются более чем одной одноэлектронной функцией, т. е. когда наборы целых чисел a_i и b_i различаются более чем одним целым числом, тогда, очевидно, мы приходим в точности к тому же самому заключению (1.22).

Таким образом, рассматриваемые нами однодетерминантные функции образуют ортонормированную систему N -электронных функций; мы предположим теперь, что эта система функций *полная*, т. е. что любую N -электронную волновую функцию Ψ можно представить в виде следующего бесконечного разложения:

$$\Psi = \sum_a B_a \Phi_a, \quad (1.23)$$

здесь коэффициенты B_a подбираются соответствующим образом. Волновая функция Ψ обязательно будет антисимметричной, ибо перестановка координат любых двух электронов ведет только к изменению знака каждого детерминанта Φ_a .

§ 4. Матричные элементы гамильтониана

Наша задача состоит в отыскании собственных функций и собственных значений уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.24)$$

Предполагая, что функцию Ψ можно представить в виде разложения (1.23), подставим (1.23) в (1.24). Тогда мы получим

соотношение

$$\sum_a B_a H \Phi_a = E \sum_a B_a \Phi_a. \quad (1.25)$$

Помножив его на Φ_b^* и проинтегрировав по всему конфигурационному пространству системы, получим

$$\sum_a B_a \int \Phi_b^* H \Phi_a d\tau' = E \sum_a B_a \int \Phi_b^* \Phi_a d\tau'. \quad (1.26)$$

Если теперь ввести обозначение

$$H_{ba} = \int \Phi_b^* H \Phi_a d\tau' \quad (1.27)$$

для величины, называемой *матричным элементом* оператора H , берущимся между функциями Φ_b^* и Φ_a , а также если воспользоваться соотношением ортонормировки

$$\int \Phi_b^* \Phi_a d\tau' = \delta_{ba}, \quad (1.28)$$

то соотношение (1.26) можно представить в следующем виде:

$$\sum_a B_a (H_{ba} - E \delta_{ba}) = 0. \quad (1.29)$$

Таких уравнений будет бесконечное число, соответственно для каждой функции Φ_b^* , причем в каждом уравнении имеется бесконечное число слагаемых. Таким образом, мы имеем бесконечную систему зацепленных линейных уравнений для определения величин B_a . Чтобы эта система уравнений была совместна, ее детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных величинах B_a , должен обратиться в нуль, т. е. должно выполняться условие

$$|H_{ba} - E \delta_{ba}| = 0. \quad (1.30)$$

Это — детерминант бесконечного порядка, причем E в нем появляется только в элементах, стоящих на его главной диагонали. Матричные элементы H_{ba} , конечно, являются обыкновенными числами, и, если только они известны, уравнение (1.30) можно в принципе решить, причем в результате решения мы получим бесконечное число значений E ; они будут энергетическими уровнями нашей многоэлектронной системы.

Если функции Φ_a являются собственными функциями некоторого гамильтониана H_0 , который отличается от H только малым возмущающим операторным слагаемым H' , то приближенное вычисление корней уравнения (1.30) оказывается чрезвычайно простым делом, так как в этом случае можно использовать теорию возмущений. Однако важно отметить, что здесь

мы не делаем такого предположения. Уравнение (1.30) совершенно точное: в принципе оно дает все истинные энергетические уровни при использовании *любой* полной ортонормированной системы N -электронных однодетерминантных функций Φ_a . Другими словами, энергетические уровни нашей системы полностью задаются, если только заданы матричные элементы оператора H , вычисленные для *любой* полной ортонормированной системы однодетерминантных функций. Эти матричные элементы, таким образом, задают оператор H в некотором полном квантовомеханическом *представлении*; следовательно, любой оператор, который имеет те же самые матричные элементы, что и H , должен тождественно совпадать с H .

Нам потребуется этот результат в следующей главе, а сейчас постараемся поподробнее изучить матричные элементы оператора H .

Для N -электронной системы, как мы видели, оператор H является суммой операторов H_0 [см. (1.2)] и H' [см. (1.3)]; оба эти оператора симметричны. Оператор H_0 является суммой операторных слагаемых, каждое из которых зависит от координат только одного электрона; оператор H' является суммой операторных слагаемых, каждое из которых зависит от координат только двух электронов. Ради удобства используем далее обозначения ¹⁾:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(x_i), \quad (1.31)$$

где

$$\hat{f}(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i), \quad (1.32)$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N v(x_i, x_j), \quad (1.33)$$

здесь

$$v(x_i, x_j) = \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1.34)$$

Кроме того, чтобы не писать сложные нижние индексы, мы в дальнейшем в этой книге будем последовательно использовать следующие *сокращенные обозначения* для матричных элемен-

¹⁾ Результаты, получаемые здесь, а также в следующей главе, равно применимы к любой системе N фермионов, гамильтоннан которой можно представить в виде суммы двух симметричных операторов вида (1.31) и (1.33), причем неважно, имеют ли операторы \hat{f} и v специальный вид (1.32) и (1.34), т. е. неважно, зависят они или не зависят от спинных переменных. Именно по соображениям общности ниже мы используем обозначения x_i и x_j , а не обозначения r_i и r_j .

тов. Матричный элемент оператора H или какого-либо другого многоэлектронного оператора, берущийся между двумя многоэлектронными функциями, мы будем сокращенно записывать¹⁾ в следующем виде:

$$\langle \Phi_b | H | \Phi_a \rangle = \int \Phi_b^* H \Phi_a d\tau', \quad (1.35)$$

именно эту величину выше мы обозначили через H_{ba} . Если оператор единичный, то мы еще более упростим приведенное обозначение и запишем

$$\langle \Phi_b | \Phi_a \rangle = \int \Phi_b^* \Phi_a d\tau'. \quad (1.36)$$

Для матричных элементов операторов f и v , берущихся между функциями нашей системы *одноэлектронных* функций $\phi_i(\mathbf{x})$ ²⁾, мы везде в этой книге будем использовать следующие обозначения:

$$\langle i | f | j \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (1.37)$$

$$\langle ij | v | kl \rangle = \iint \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (1.38)$$

1. Матричные элементы оператора H_0

Прежде всего, в силу (1.18), мы имеем следующую формулу:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle &= \int \Phi_b^* H_0 \Phi_a d\tau' = \\ &= (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* H_0 \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{a_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= (N!)^{1/2} \sum_{i=1}^N \int \Phi_b^* f(\mathbf{x}_i) \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau'. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Применим ее в частных случаях, разбираемых ниже.

¹⁾ Отметим, что, хотя мы и вводим здесь скобочные обозначения Дирака, мы никоим образом не собираемся пользоваться его известной абстрактной формулировкой квантовой механики. Фактически, ради удобства неискушенного в математике читателя (впадая, однако, в риск сделать все изложенное немного неуклюжим), мы здесь везде приняли *волномеханическую точку зрения*, так что наши скобочные символы следует просто считать удобными обозначениями для интегралов, которые эти символы представляют.

²⁾ Т. е. для так называемых одноэлектронных и двухэлектронных матричных элементов. — *Прим. перев.*

1. Предположим, что $\Phi_a = \Phi_b$, так что $b_j = a_j$ для всех j . Тогда вследствие ортогональности функций ϕ_{a_i} имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* f(x_i) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(x_1) \dots \phi_{a_N}^*(x_N) \right] f(x_i) \times \\ \times \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \int \phi_{a_i}^*(x_i) f(x_i) \phi_{a_i}(x_i) dx_i. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Таким образом, мы приходим к следующей важной формуле:

$$\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i | f | a_i \rangle. \quad (1.41)$$

2. Предположим теперь, что Φ_a и Φ_b различаются только одной одноэлектронной функцией. Пусть, скажем, $a_j = b_j$ при всех $j \neq k$, но $a_k \neq b_k$. Тогда мы имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* f(x_i) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(x_1) \dots \phi_{b_k}^*(x_k) \dots \phi_{a_N}^*(x_N) \right] \times \\ \times f(x_i) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_k}(x_k) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq k, \\ \int \phi_{b_k}^*(x_k) f(x_k) \phi_{a_k}(x_k) dx_k & \text{при } i = k. \end{cases} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Таким образом, получаем формулу

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \langle b_k | f | a_k \rangle. \quad (1.43)$$

3. Предположим, наконец, что Φ_a и Φ_b различаются двумя одноэлектронными функциями. Пусть это будут функции $a_k \neq b_k$ и $a_l \neq b_l$ (кроме того, пусть $a_k \neq b_l$ и $a_l \neq b_k$), но для остальных функций $a_j = b_j$ при $j \neq k, l$. Тогда мы имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* f(x_i) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(x_1) \dots \phi_{b_k}^*(x_k) \dots \phi_{b_l}^*(x_l) \dots \phi_{a_N}^*(x_N) \right] \times \\ \times f(x_i) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_k}(x_k) \dots \phi_{a_l}(x_l) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = 0 \text{ для всех } i. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Таким образом, в рассматриваемом частном случае получаем формулу

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = 0. \quad (1.45)$$

Очевидно, в точности тот же самый результат мы найдем во всех остальных случаях, когда Φ_b и Φ_a различаются более чем на две одноэлектронные функции.

Подведем итог. Оператор H_0 может иметь ненулевые матричные элементы только между двумя однодетерминантными функциями, которые либо одинаковы, либо различаются одной-единственной функцией; эти матричные элементы даются формулами (1.41) и (1.43) соответственно¹⁾.

2. Матричные элементы оператора H'

Прежде всего, в силу (1.18), мы имеем следующую формулу:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle &= \int \Phi_b^* H' \Phi_a d\tau' = \\ &= (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* H' \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{a_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \\ &= \frac{1}{2} (N!)^{1/2} \sum_{i \neq j}^N \sum^N \int \Phi_b^* v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau'. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Применим ее в частных случаях, разбираемых ниже.

1. Предположим, что $\Phi_a = \Phi_b$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' &= \\ &= \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}^*(\mathbf{x}_N) \right] v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \times \\ &\times \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N) d\tau' = \iint [\phi_{a_i}^*(\mathbf{x}_i) \phi_{a_j}^*(\mathbf{x}_j) - \phi_{a_j}^*(\mathbf{x}_i) \phi_{a_i}^*(\mathbf{x}_j)] \times \\ &\times v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \phi_{a_i}(\mathbf{x}_i) \phi_{a_j}(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j = \langle a_i a_j | v | a_i a_j \rangle - \langle a_j a_i | v | a_i a_j \rangle; \end{aligned} \quad (1.47)$$

¹⁾ Во втором случае матричные элементы обращаются в нуль, если входящие в них одноэлектронные функции имеют различные спиновые функции, так как

$$\begin{aligned} \langle b_k | f | a_k \rangle &= \int \phi_{b_k}^*(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \phi_{a_k}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\ &= \sum_{\zeta = \pm 1} \chi_{b_k}(\zeta) \chi_{a_k}(\zeta) \int \psi_{b_k}^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \psi_{a_k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \end{aligned}$$

когда $\chi_{b_k} \neq \chi_{a_k}$.

второе слагаемое в этой формуле возникло от перестановки P , которая переставляет целые числа a_j и a_i между собой, а все остальные целые числа из набора a_1, \dots, a_N оставляет на месте¹⁾. Так как для перестановки, сводящейся к единственной транспозиции, $p = 1$, то мы имеем $(-1)^p = -1$.

Таким образом, мы получаем следующую важную формулу:

$$\langle \Phi_a | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\langle a_i a_j | v | a_i a_j \rangle - \langle a_j a_i | v | a_i a_j \rangle]; \quad (1.48)$$

в этой формуле нет надобности налагать ограничения $i \neq j$, как в соотношении (1.46), ибо выражение в квадратных скобках обращается в нуль при $i = j$.

2. Предположим, что Φ_a и Φ_b различаются только одной одноэлектронной функцией. Пусть, скажем, $a_g = b_g$ при всех $g \neq k$, но $a_k \neq b_k$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* v(x_i, x_j) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \int \left[\sum_P (-1)^p P \phi_{a_1}^*(x_1) \dots \phi_{b_k}^*(x_k) \dots \phi_{a_N}^*(x_N) \right] \times \\ \times v(x_i, x_j) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_k}(x_k) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \begin{cases} \langle b_k a_j | v | a_k a_j \rangle - \langle a_j b_k | v | a_k a_j \rangle & \text{при } i = k, \\ \langle a_i b_k | v | a_i a_k \rangle - \langle b_k a_i | v | a_i a_k \rangle & \text{при } j = k, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.49)$$

Таким образом, из формулы (1.46) мы получаем

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_j^N [\langle b_k a_j | v | a_k a_j \rangle - \langle a_j b_k | v | a_k a_j \rangle] + \\ + \frac{1}{2} \sum_i^N [\langle a_i b_k | v | a_i a_k \rangle - \langle b_k a_i | v | a_i a_k \rangle] = \\ = \sum_i^N [\langle a_i b_k | v | a_i a_k \rangle - \langle b_k a_i | v | a_i a_k \rangle]; \end{aligned} \quad (1.50)$$

при записи последней строки этой формулы использовано следующее свойство симметрии двухэлектронных матричных эле-

¹⁾ Первое же слагаемое в (1.47) возникло от тождественной перестановки P . — *Прим. перев.*

ментов:

$$\begin{aligned} \langle b_k a_j | v | a_k a_j \rangle &= \\ &= \iint \phi_{b_k}^*(x_1) \phi_{a_j}^*(x_2) v(x_1, x_2) \phi_{a_k}(x_1) \phi_{a_j}(x_2) dx_1 dx_2 = \\ &= \iint \phi_{b_k}^*(x_2) \phi_{a_j}^*(x_1) v(x_2, x_1) \phi_{a_k}(x_2) \phi_{a_j}(x_1) dx_1 dx_2 = \\ &= \langle a_j b_k | v | a_j a_k \rangle; \quad (1.51) \end{aligned}$$

оно имеет место, поскольку

$$v(x_1, x_2) = v(x_2, x_1); \quad (1.52)$$

поэтому обе суммы по j и по i в (1.50) равны друг другу. Отметим, что, как и в (1.48), в (1.50) не нужно требовать, чтобы $i \neq k$, поскольку при $i = k$ выражение, стоящее в квадратных скобках, обращается в нуль.

3. Предположим теперь, что Φ_a и Φ_b различаются двумя одноэлектронными функциями. Скажем, $a_g = b_g$ при всех $g \neq k, l$, но $a_k \neq b_k$ и $a_l \neq b_l$ (пусть также $a_k \neq b_l, a_l \neq b_k$). Тогда имеем

$$\begin{aligned} (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* v(x_i, x_j) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \int \left[\sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}^*(x_1) \dots \phi_{b_k}^*(x_k) \dots \phi_{b_l}^*(x_l) \dots \phi_{a_N}^*(x_N) \right] \times \\ \times v(x_i, x_j) \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_k}(x_k) \dots \phi_{a_l}(x_l) \dots \phi_{a_N}(x_N) d\tau' = \\ = \begin{cases} \langle b_k b_l | v | a_k a_l \rangle - \langle b_l b_k | v | a_k a_l \rangle & \text{при } i = k, j = l \\ & \text{или при } i = l, j = k, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях} \end{cases} \quad (1.53) \end{aligned}$$

Таким образом, получаем следующую формулу:

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \langle b_k b_l | v | a_k a_l \rangle - \langle b_l b_k | v | a_k a_l \rangle. \quad (1.54)$$

4. Предположим, наконец, что Φ_a и Φ_b различаются более чем двумя одноэлектронными функциями. Тогда матричный элемент $\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle$ оказывается равным нулю, поскольку каждое слагаемое в правой части формулы (1.46) обязательно содержит множитель, обращающийся в нуль вследствие ортогональности функций ϕ_{a_i} .

Подведем итог. Оператор H' может иметь ненулевые матричные элементы только между двумя однодетерминантными функциями, которые либо одинаковы, либо различаются только одной или только двумя одноэлектронными функциями; эти матричные элементы даются формулами (1.48), (1.50) и (1.54) соответственно.

§ 5. Теория возмущений

Ради удобства проведения дальнейших рассуждений закончим эту главу изложением формализма рэлей-шредингеровской теории возмущений; это — элементарная невременная теория возмущений, которая описывается в большинстве учебников по квантовой механике¹⁾. Способ вывода формул теории возмущений, используемый нами ниже, отличен от того, который обычно можно встретить в элементарных учебниках. Этот способ имеет то преимущество, что дает *формальное* простое выражение для возмущенной волновой функции и простое выражение для энергии, причем оба выражения совершенно точные, т. е. справедливы во всех порядках теории возмущений до бесконечности.

Как это уже делалось выше, представим гамильтониан H в виде следующей суммы:

$$H = H_0 + H', \quad (1.55)$$

однако теперь будем предполагать, что H' является *любым* возмущением, а не обязательно кулоновским межэлектронным взаимодействием (разумеется, здесь вообще не обязательно считать, что мы имеем дело с многоэлектронной системой). Предположим, что Φ_n — собственные функции оператора H_0 , соответствующие собственным значениям E_n , т. е.

$$H_0\Phi_n = E_n\Phi_n. \quad (1.56)$$

Нам необходимо изучить, как влияет возмущение на некоторое *невыврожденное* состояние Φ_0 , для которого

$$H_0\Phi_0 = E_0\Phi_0. \quad (1.57)$$

Обозначим посредством Ψ_0 состояние, в которое преобразуется состояние Φ_0 под действием возмущения, т. е. Ψ_0 — это собственная функция оператора H , соответствующая, скажем, собственному значению E , так что имеем

$$H\Psi_0 = E\Psi_0. \quad (1.58)$$

В дальнейшем Φ_0 и Ψ_0 будут обозначать основные состояния невозмущенной и возмущенной *многоэлектронной* системы соответственно; однако в данном параграфе изложение будет совершенно общим.

¹⁾ Основная цель настоящего параграфа — вывести формулы (1.78) и (1.87) для поправок к энергии первого и второго порядков. Читатели, знающие эти формулы, могут без ущерба для себя опустить этот параграф. Отметим, однако, что описываемый в данном параграфе вывод формул довольно поучительный, и мы будем ссылаться на него в последующих главах книги.

Итак, для функции Ψ_0 имеем равенство

$$H'\Psi_0 = (H - H_0)\Psi_0 = (E - H_0)\Psi_0; \quad (1.59)$$

из него непосредственно получаем

$$\langle \Phi_0 | H' | \Psi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle. \quad (1.60)$$

Поскольку оператор H_0 эрмитов, то, как это следует из формулы (1.24) приложения I, для него имеет место формула

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle. \quad (1.61)$$

Подставим эту формулу в (1.60). Тогда окончательно получим следующую важную формулу:

$$E - E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Psi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (1.62)$$

Формула (1.62), конечно, совершенно точная и фактически никак не связана с теорией возмущений. К сожалению, ее нельзя непосредственно использовать для получения формул для поправок к энергии, так как правая часть формулы (1.62) содержит неизвестную нам возмущенную волновую функцию Ψ_0 .

Рассмотрим теперь так называемый *проекционный оператор* R , проектирующий на состояние Φ_0 ¹⁾; он определяется соотношением

$$R\Psi = \Psi - \Phi_0 \langle \Phi_0 | \Psi \rangle, \quad (1.63)$$

в котором Ψ — любая функция, зависящая от тех же переменных, что и функция Φ_0 . Оператор R удаляет компоненту Φ_0 из функции Ψ . В самом деле, если

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \Phi_n \quad (1.64)$$

есть разложение Ψ по функциям Φ_n (которые предполагаются ортонормированными), то мы сразу получаем

$$R\Psi = \Psi - \Phi_0 \sum_{n=0}^{\infty} B_n \langle \Phi_0 | \Phi_n \rangle = \Psi - B_0 \Phi_0. \quad (1.65)$$

В частности, отсюда имеем важную формулу

$$R\Phi_0 = 0. \quad (1.66)$$

Если теперь подставить $R\Psi$ вместо Ψ в соотношение (1.63), то получим

$$\begin{aligned} R^2\Psi &= R\Psi - \Phi_0 \langle \Phi_0 | R\Psi \rangle = \\ &= R\Psi - \Phi_0 [\langle \Phi_0 | \Psi \rangle - \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \Psi \rangle] = R\Psi. \end{aligned} \quad (1.67)$$

¹⁾ Состояние Φ_0 невырожденное. — Прим. перев.

Оператор R , обладающий этим свойством, называется *идемпотентным*; свойство идемпотентности оператора R также немедленно следует из (1.65) и (1.66).

В дальнейшем мы используем сокращенное обозначение

$$\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle = C \quad (1.68)$$

для постоянной, фиксируемой выбором нормировки функции Ψ_0 . Согласно соотношению (1.63), если только воспользоваться при преобразованиях формулой (1.61), получаем

$$\begin{aligned} R(E_0 - H_0)\Psi_0 &= (E_0 - H_0)\Psi_0 - \Phi_0 \langle \Phi_0 | E_0 - H_0 | \Psi_0 \rangle = \\ &= (E_0 - H_0)\Psi_0 - CE_0\Phi_0 + \Phi_0 \langle \Phi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle = (E_0 - H_0)\Psi_0, \end{aligned} \quad (1.69)$$

$$(E_0 - H_0)R\Psi_0 = (E_0 - H_0)(\Psi_0 - C\Phi_0) = (E_0 - H_0)\Psi_0. \quad (1.70)$$

Иначе говоря, оператор R коммутирует с оператором $E_0 - H_0$.

Далее, легко видеть, что имеет место следующее соотношение:

$$(E_0 - H_0)\Psi_0 = (E_0 - H + H')\Psi_0 = (E_0 - E + H')\Psi_0, \quad (1.71)$$

так что

$$(E_0 - H_0)R\Psi_0 = R(E_0 - H_0)\Psi_0 = R(E_0 - E + H')\Psi_0, \quad (1.72)$$

и поэтому¹⁾, снова используя (1.63), мы имеем формулу

$$\Psi_0 - \Phi_0 \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle = R\Psi_0 = \frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H')\Psi_0. \quad (1.73)$$

¹⁾ Оператор H_0 — дифференциальный оператор, так что деление на оператор $E_0 - H_0$ требует пояснений. Оператор $(E_0 - H_0)^{-1}$ определяется как обратный оператор к $E_0 - H_0$ с помощью соотношения

$$(E_0 - H_0)(E_0 - H_0)^{-1}\Psi = (E_0 - H_0)^{-1}(E_0 - H_0)\Psi = \Psi$$

Практически этот оператор можно определить с помощью формулы биномиального разложения

$$\frac{1}{E_0 - H_0} = \frac{1}{E_0} \left(1 + \frac{H_0}{E_0} + \frac{H_0^2}{E_0^2} + \dots \right);$$

из этой формулы следует

$$\frac{1}{E_0 - H_0} \Phi_n = \frac{1}{E_0 - E_n} \Phi_n;$$

очевидно, последнее соотношение бессмысленно при $n = 0$ (здесь существенно

Таким образом, полная возмущенная волновая функция Ψ_0 удовлетворяет следующему уравнению:

$$\Psi_0 = C\Phi_0 + \frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \Psi_0; \quad (1.74)$$

это уравнение можно проинтегрировать и получить в результате формулу

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= C\Phi_0 + \\ &+ \frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \left[C\Phi_0 + \frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \Psi_0 \right] = \\ &= C\Phi_0 + \frac{CR}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \Phi_0 + \\ &+ \left[\frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \right]^2 (C\Phi_0 + \dots) = \\ &= C \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \right]^n \Phi_0. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Полную энергию возмущенной системы можно теперь найти, подставляя (1.75) в (1.62); тогда мы придем к следующей важной формуле:

$$E - E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi_0 | H' \left[\frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \right]^n | \Phi_0 \rangle; \quad (1.76)$$

необходимо отметить, что правая часть формулы (1.76) содержит неизвестную величину E . Эту трудность, однако, легко преодолеть, если разложить правую часть формулы (1.76), считая H' малым возмущением. Введем сокращенное обозначение

$$\Delta E = E - E_0 = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)} + \dots, \quad (1.77)$$

где $\Delta E^{(m)}$ — поправка m -го порядка по возмущению H' к энергии. Поправка первого порядка дается слагаемым в (1.76) при $n = 0$, т. е.

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle. \quad (1.78)$$

используется факт невырожденности состояния Φ_0 . — Прим. перев.), ибо тогда множитель перед Φ_n в правой части обращается в бесконечность

Поскольку оператор $E_c - H_0$ коммутирует с оператором R , то мы можем заключить, что

$$\frac{R}{E_0 - H_0} \Psi = \frac{1}{E_0 - H_0} R\Psi = R \frac{1}{E_0 - H_0} \Psi.$$

Другими словами, несущественно, действует ли первым оператор R или оператор $(E_0 - H_0)^{-1}$ на Ψ . Однако вследствие вышеупомянутой трудности [в отношении определения результата действия оператора $(E_0 - H_0)^{-1}$ на Φ_0] разумнее всегда действовать оператором R сначала, так как после этого из состояния Ψ выпадает компонента Φ_0 .

Поправка второго порядка имеет вид

$$\Delta E^{(2)} = \langle \Phi_0 | H' \frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') | \Phi_0 \rangle, \quad (1.79)$$

причем вследствие (1.66) мы имеем соотношение

$$R(E_0 - E + H')\Phi_0 = RH'\Phi_0, \quad (1.80)$$

так что формулу (1.79) мы можем также записать в виде следующей формулы:

$$\Delta E^{(2)} = \langle \Phi_0 | H' \frac{R}{E_0 - H_0} H' | \Phi_0 \rangle. \quad (1.81)$$

Состояние $H'\Phi_0$ можно разложить по состояниям Φ_n и получить в результате

$$H'\Phi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \Phi_n, \quad (1.82)$$

причем выражения для коэффициентов B_n можно получить, умножая правую и левую части (1.82) на Φ_m^* и интегрируя по конфигурационному пространству системы. Это дает

$$\langle \Phi_m | H' | \Phi_0 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = B_m \quad (1.83)$$

и, следовательно,

$$H'\Phi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle \Phi_n, \quad (1.84)$$

так что

$$RH'\Phi_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle \Phi_n, \quad (1.85)$$

т. е., согласно (1.66), мы отбросили слагаемое с Φ_0 в (1.84). Используя формулу (1.85), формулу (1.81) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= \langle \Phi_0 | H' \frac{1}{E_0 - H_0} \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle | \Phi_n \rangle = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n}. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Предполагая, что оператор H' эрмитов, отсюда получаем

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n}. \quad (1.87)$$

Эту поправку второго порядка к энергии можно рассчитать, если только нам известен вид оператора H , значения невозмущенных энергетических уровней и невозмущенные волновые функции.

Поправки высоких порядков по возмущению H' к энергии можно найти, поступая аналогично, однако выражения для них оказываются довольно сложными, поэтому рэлей-шредингеровской теорией возмущений редко пользуются, если приходится рассматривать поправки выше второго порядка.

Вместе с тем далее мы покажем, что поправка второго порядка к энергии в теории возмущений для электронного газа в металлах оказывается бессмысленной, если в качестве возмущения H' берется кулоновское взаимодействие между электронами. Поэтому в случае электронного газа в металлах появляется необходимость рассмотреть рэлей-шредингеровскую теорию возмущений во всех порядках, до бесконечности, т. е. рассмотреть все целиком разложение теории возмущений (1.77). Тогда простой способ получения поправок теории возмущений, изложенный в данном параграфе, оказывается неэффективным и приходится обращаться к более сложным математическим методам, предназначенным для всестороннего изучения разложений теории возмущений для многочастичных систем. Этим методам посвящены последующие главы данной книги.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ (ФОРМАЛИЗМ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ)

§ 1. Операторы рождения и уничтожения

В предыдущей главе мы максимально полно развили теорию, в которой никак не конкретизировался вид одноэлектронных функций ϕ_i , и вывели важные формулы для матричных элементов гамильтониана H , берущихся между функциями некоторой полной ортонормированной системы N -электронных однопредетерминантных функций Φ_a . В данной главе мы используем полученные в гл. 1 формулы, чтобы установить некоторый новый математический формализм, который лежит в основе всего нашего последующего изложения.

Этот формализм обычно называют формализмом *вторичного квантования*, такое название, однако, может вызвать у читателя ложную мысль о том, что здесь речь идет о каких-то новых квантовомеханических принципах, но это, конечно, совершенно не так. Поэтому мы предпочитаем называть вышеуказанный формализм *представлением чисел заполнения*.

Однопредетерминантную функцию Φ_a можно определить с точностью до знака, задав одноэлектронные функции ϕ_i , из которых она строится. Неопределенность со знаком легко устранить, выбрав какой-то определенный *порядок* следования функций ϕ_i . Предположим, таким образом, что в любой однопредетерминантной функции Φ_a , определенной суммой по перестановкам, как в (1.16), одноэлектронные функции ϕ_{a_i} всегда располагаются в таком порядке, что

$$a_1 < a_2 < \dots < a_N,$$

т. е., например, в порядке возрастания одноэлектронных энергий (если это имеет смысл)¹⁾; однако такой порядок отнюдь не обязателен. Достаточно установить какой-то один фиксированный порядок следования функций ϕ_i , *неважно какой*. Тогда можно определить функцию Φ_a совершенно однозначно, приписав ей комбинированный индекс, составленный из индексов

¹⁾ Имеется в виду случай невырожденных энергий ϵ_a , отвечающих функциям ϕ_a . — *Прим. перев.*

a_1, \dots, a_N одноэлектронных функций, из которых эта функция Φ_a построена; таким образом, имеем

$$\Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{a_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{a_N}(\mathbf{x}_N). \quad (2.1)$$

Рассмотрим теперь *операторы уничтожения* (или *аннигиляционные операторы*) и *операторы рождения*. Оператор уничтожения c_{a_k} , по определению, это такой оператор, который удаляет одноэлектронное состояние ϕ_{a_k} из однодетерминантной функции Φ_a , содержащей это состояние; другими словами, он преобразует N -электронную однодетерминантную функцию, содержащую одноэлектронную функцию ϕ_{a_k} , в $(N-1)$ -электронную однодетерминантную функцию, не содержащую ϕ_{a_k} ¹⁾. При этом надо изменить нормировочный множитель, так чтобы новая функция была тоже нормированной на единицу однодетерминантной функцией для $N-1$ электронов. Знак получаемой $(N-1)$ -электронной функции, как это будет пояснено ниже, надо брать разным в зависимости от того, какое положение одноэлектронная функция ϕ_{a_k} занимает среди функций $\phi_{a_1}, \dots, \phi_{a_N}$, из которых построена исходная N -электронная однодетерминантная функция Φ_a ²⁾.

Формальное *определение оператора уничтожения* c_{a_k} следующее³⁾. Если Φ_a^N содержит функцию ϕ_{a_k} , то мы полагаем

$$\begin{aligned} c_{a_k} \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \\ &= \pm \Phi_{a_1 a_2 \dots a_{k-1} a_{k+1} \dots a_N}^{N-1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) = \\ &= \pm \frac{1}{[(N-1)!]^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}(\mathbf{x}_1) \dots \phi_{a_{k-1}}(\mathbf{x}_{k-1}) \times \\ &\quad \times \phi_{a_{k+1}}(\mathbf{x}_k) \dots \phi_N(\mathbf{x}_{N-1}), \quad (2.2) \end{aligned}$$

¹⁾ Обратите внимание, что оператор уничтожения, действуя на функцию N переменных $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N$, дает не функцию этих N переменных, а функцию $N-1$ следующих переменных: $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}$. — *Прим. перев.*

²⁾ Более точно, здесь имеется в виду то положение числа a_k среди чисел a_1, \dots, a_N , при котором $a_1 < \dots < a_{k-1} < a_k < a_{k+1} < \dots < a_N$. — *Прим. перев.*

³⁾ Чтобы было яснее, мы будем использовать дополнительные верхние индексы $N, N-1$ и т. д. при однодетерминантных функциях, которые будут указывать, чему равно полное число одноэлектронных функций в однодетерминантной волновой функции, т. е. число строк (столбцов) в детерминанте.

причем в правой части берется знак *плюс*, если k — *нечетное* число (т. е. если перед нашей функцией ϕ_{a_k} стоит четное число одноэлектронных функций в Φ^N), и берется знак *минус*, если k — *четное* число.

Если Φ_a^N не содержит одноэлектронной функции ϕ_l (т. е. если число l вообще не появляется среди чисел a_1, a_2, \dots, a_N), то, по самому *определению*, мы полагаем

$$c_l \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = 0. \quad (2.3)$$

Подобным образом определяется *оператор рождения* c_l^\dagger . По определению, это такой оператор, который добавляет одноэлектронное состояние ϕ_l к любой однодетерминантной функции, не содержащей это состояние; другими словами, он преобразует N -электронную однодетерминантную функцию, не содержащую одноэлектронную функцию ϕ_l , в $(N+1)$ -электронную однодетерминантную функцию, содержащую ϕ_l . При этом надо изменить нормировочный множитель и выбрать соответствующий знак. Формально оператор c_l^\dagger определяется следующим образом. Если состояние Φ_a^N не содержит одноэлектронной функции ϕ_l , то мы полагаем

$$\begin{aligned} c_l^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N (x_1, x_2, \dots, x_N) &= \\ &= \pm \Phi_{a_1 a_2 \dots a_j l a_{j+1} \dots a_N}^{N+1} (x_1, x_2, \dots, x_{N+1}) = \\ &= \pm \frac{1}{[(N+1)!]^{1/2}} \sum_P (-1)^p P \phi_{a_1}(x_1) \dots \phi_{a_j}(x_j) \phi_l(x_{j+1}) \times \\ &\quad \times \phi_{a_{j+1}}(x_{j+2}) \dots \phi_N(x_{N+1}); \end{aligned} \quad (2.4)$$

здесь

$$a_1 < a_2 < \dots < a_j < l < a_{j+1} < \dots < a_N, \quad (2.5)$$

причем в правой части формулы (2.4) надо взять знак *плюс*, если j — *четное* число (т. е. если перед функцией ϕ_l в Φ^{N+1} стоит четное число одноэлектронных функций), и знак *минус*, если j — *нечетное* число.

Если Φ_a^N содержит ϕ_{a_k} (другими словами, если a_k является одним из чисел a_1, a_2, \dots, a_N), то при действии $c_{a_k}^\dagger$ на Φ_a^N , по *определению*, получается нуль. Таким образом,

$$c_{a_k}^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_k \dots a_N}^N (x_1, x_2, \dots, x_N) = 0. \quad (2.6)$$

¹⁾ Обратите внимание, что оператор рождения при действии на функцию N переменных x_1, \dots, x_N дает не функцию этих N переменных, а функцию $N+1$ следующих переменных: x_1, \dots, x_N, x_{N+1} . — *Прим. перев.*

Это просто еще одна формулировка *принципа Паули*; формула (2.6) непосредственно следует и из формулы (2.4), так как одностерминантная функция обязательно обращается в нуль, если какая-то одна и та же одноэлектронная функция появляется в ней дважды.

С первого взгляда кажется, что данные выше определения операторов рождения и уничтожения несколько произвольны, однако это не так, и нам здесь следует подчеркнуть, что наше соглашение о знаках — просто учет следующего требования: знак детерминанта не должен меняться, когда уничтожается или рождается одноэлектронная функция, стоящая *на первом месте* (т. е. в первой строке детерминанта). Поэтому и должно в формулах (2.2) и (2.4) ставить знак плюс или минус в зависимости от того, сколько раз приходится переставлять данную одноэлектронную функцию с другими при перенесении ее *на первое место*, если эту функцию следует *уничтожить*, и, наоборот, *с первого* на ее правильное место, если эту функцию следует *родить*. Таким образом, мы имеем формулу

$$c_{a_1} \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = \Phi_{a_2 a_3 \dots a_N}^{N-1} = \\ = \frac{1}{[(N-1)!]^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{a_2}(x_1) \phi_{a_3}(x_2) \dots \phi_{a_N}(x_{N-1}), \quad (2.7)$$

в правой части которой стоит знак плюс, но в то же время мы имеем формулу

$$c_{a_2} \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = -c_{a_2} \Phi_{a_2 a_1 \dots a_N}^N = -\Phi_{a_1 a_3 \dots a_N}^{N-1} = \\ = -\frac{1}{[(N-1)!]^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_{a_1}(x_1) \phi_{a_3}(x_2) \dots \phi_{a_N}(x_{N-1}), \quad (2.8)$$

в правой части которой стоит знак минус, в согласии с формулой (2.2). Подобным образом мы имеем следующую формулу:

$$c_l^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = \Phi_{l a_1 a_2 \dots a_N}^{N+1} = \\ = \frac{1}{[(N+1)!]^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_l(x_1) \phi_{a_1}(x_2) \dots \phi_{a_N}(x_{N+1}); \quad (2.9)$$

так что, например, при $a_1 < l < a_2$ имеем

$$c_l^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = \Phi_{l a_1 a_2 \dots a_N}^{N+1} = -\Phi_{a_1 l a_2 \dots a_N}^{N+1}, \quad (2.10)$$

а при $a_2 < l < a_3$ получаем

$$c_l^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N = \Phi_{l a_1 a_2 \dots a_N}^{N+1} = \Phi_{a_1 a_2 l a_3 \dots a_N}^{N+1} \quad (2.11)$$

в полном согласии с основной формулой (2.4).

Даже после только что приведенного разъяснения в отношении выбора знаков определения операторов рождения и уничтожения все же остаются довольно сложными; впрочем, этим определениям можно придать более компактную форму (см. § 2 настоящей главы), используя формализм чисел заполнения. Отметим, что данные здесь определения операторов рождения и уничтожения на самом деле редко когда используются на практике, поскольку все свойства этих операторов выводятся из их коммутационных соотношений; последними мы займемся в § 3 настоящей главы. Вместе с тем уже здесь поучительно рассмотреть некоторые простые примеры коммутационных соотношений.

Положим, например, $N = 3$ и рассмотрим следующую трех-электронную однодетерминантную функцию:

$$\begin{aligned} \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) &= \frac{1}{(3!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \phi_3(x_3) = \\ &= \frac{1}{(3!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \phi_1(x_3) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \phi_2(x_3) \\ \phi_3(x_1) & \phi_3(x_2) & \phi_3(x_3) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Тогда, как это непосредственно следует из (2.2) — (2.4) и (2.6), мы имеем следующие простые формулы:

$$\begin{aligned} c_2 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) &= -\Phi_{13}^2(x_1, x_2) = \\ &= -\frac{1}{(2!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(x_1) \phi_3(x_2) = \\ &= -\frac{1}{(2!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \\ \phi_3(x_1) & \phi_3(x_2) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$c_2^+ \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = 0, \quad (2.14)$$

$$c_4 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = 0, \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} c_4^+ \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) &= -\Phi_{1234}^4(x_1, x_2, x_3, x_4) = \\ &= -\frac{1}{(4!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \phi_3(x_3) \phi_4(x_4), \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$c_2 c_1 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = c_2 \Phi_{23}^2(x_1, x_2) = \Phi_3^1(x_1) = \phi_3(x_1), \quad (2.17)$$

$$c_1 c_2 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = -c_1 \Phi_{13}^2(x_1, x_2) = -\Phi_3^1(x_1) = -\phi_3(x_1), \quad (2.18)$$

$$c_2^+ c_2 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = -c_2^+ \Phi_{13}^2(x_1, x_2) = \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3), \quad (2.19)$$

$$c_3 c_4^+ \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = -c_3 \Phi_{1234}^4(x_1, x_2, x_3, x_4) = -\Phi_{124}^3(x_1, x_2, x_3), \quad (2.20)$$

$$c_4^+ c_3 \Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3) = c_4^+ \Phi_{12}^2(x_1, x_2) = \Phi_{124}^3(x_1, x_2, x_3). \quad (2.21)$$

§ 2. Числа заполнения

Вместо того чтобы каждой однодетерминантной функции Φ_a приписывать индексы a_1, \dots, a_N тех одноэлектронных функций, которые содержатся в ней, т. е. составной индекс $a_1 \dots a_N$, как это сделано в (2.1), мы можем функцию Φ_a охарактеризовать, задав числа заполнения соответствующих одноэлектронных функций. Каждое число заполнения n_i некоторого одноэлектронного состояния i по определению принимает только значения $n_i = 1$ или $n_i = 0$ в зависимости от того, появляется или нет данная одноэлектронная функция ϕ_i в рассматриваемой однодетерминантной функции Φ . Таким образом, каждую N -электронную однодетерминантную функцию можно представить также в следующем виде ¹⁾:

$$\Phi^N(n_1, n_2, n_3, \dots), \quad (2.22)$$

где N чисел заполнения имеют значение 1, а остальные — значение 0²⁾. Мы будем использовать именно обозначение (2.22) для функции Φ , чтобы не писать сложного нижнего индекса, однако следует всегда помнить, что Φ^N не является функцией n_i . Как показывает верхний индекс N (который обычно опускается, но который мы пишем здесь везде ради ясности), Φ^N есть функция, зависящая от N координат x_1, x_2, \dots, x_N . Число различных n_i бесконечно, хотя в рассматриваемом случае только N из них имеют значение 1; эти n_i просто отмечают те одноэлектронные функции ϕ_i , которые появляются в данной однодетерминантной функции Φ^N .

Если мы хотим указать в (2.22), какие именно n_i равны 1 и какие 0 (просто выписывая соответствующую формулу), то можем использовать обозначение 1_i для тех n_i , для которых соответствующие функции ϕ_i имеются в Φ , и обозначение 0_i для тех n_i , для которых соответствующие функции ϕ_i не входят в Φ . Таким образом, функцию Φ_a , определяемую (2.1), можно записать в следующем виде:

$$\Phi^N(0_1, 0_2, \dots, 1_{a_1}, \dots, 1_{a_N}, \dots). \quad (2.23)$$

В частности, функцию $\Phi_{123}^3(x_1, x_2, x_3)$, определяемую (2.12), можно записать как

$$\Phi^3(1_1, 1_2, 1_3, 0_4, 0_5, \dots), \quad (2.24)$$

¹⁾ Эту функцию часто записывают как $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$, но мы не будем прибегать к такой записи.

²⁾ Необходимо заметить, что числа заполнения n_i в (2.22) должны стоять в том же фиксированном порядке, который был установлен для одноэлектронных функций ϕ_i в связи с формулой (2.1) — *Прим. первая*.

где числа заполнения одноэлектронных состояний ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 равны 1, а все остальные равны 0.

Если воспользоваться записью (2.23), то операторам уничтожения и рождения можно дать более простое определение. Так, оператор уничтожения c_k можно определить следующим образом:

$$c_k \Phi^N(\dots 1_k \dots) = \theta_k \Phi^{N-1}(\dots 0_k \dots), \quad (2.25)$$

$$c_k \Phi^N(\dots 0_k \dots) = 0, \quad (2.26)$$

причем в (2.25) подразумевается, что все числа заполнения n_i , кроме числа n_k , не меняются. Множитель θ_k в (2.25) равен +1 или -1 в зависимости от того, четное или нечетное число одноэлектронных функций предшествует ϕ_k в Φ^N . Легко убедиться, что

$$\theta_k = (-1)^{\sum_{l < k} n_l}; \quad (2.27)$$

если в однодетерминантной функции Φ^N перед функцией ϕ_k , для которой число заполнения равно 1, стоит четное число одноэлектронных функций, то сумма $\sum_{l < k} n_l$ есть четное число и θ_k равно +1; если же перед функцией ϕ_k стоит нечетное число одноэлектронных функций, то сумма $\sum_{l < k} n_k$ есть число нечетное, следовательно, θ_k равно -1¹⁾.

Подобным же образом оператор рождения c_k^\dagger можно определить с помощью следующих формул:

$$c_k^\dagger \Phi^N(\dots 0_k \dots) = \theta_k \Phi^{N+1}(\dots 1_k \dots), \quad (2.28)$$

$$c_k^\dagger \Phi^N(\dots 1_k \dots) = 0. \quad (2.29)$$

Наконец, отметим, что каждую пару формул (2.25), (2.26) и (2.28), (2.29) можно записать в виде одной формулы, если только в правую часть ввести множитель, который равен 1 или 0 в зависимости от рассматриваемого случая. Тогда определения операторов уничтожения и рождения можно записать в следующем более компактном виде:

$$c_k \Phi^N(\dots n_k \dots) = \theta_k n_k \Phi^{N-1}(\dots 0_k \dots), \quad (2.30)$$

$$c_k^\dagger \Phi^N(\dots n_k \dots) = \theta_k (1 - n_k) \Phi^{N+1}(\dots 1_k \dots), \quad (2.31)$$

причем θ_k дается формулой (2.27). Легко проверить, что определения (2.30) и (2.31) в точности эквивалентны более громоздким определениям, которые были даны в § 1 настоящей главы.

¹⁾ См. примечание 2 на стр. 36 — Прим. перев.

§ 3. Коммутационные соотношения

Рассмотрим некоторую функцию $\Phi^N(\dots n_k \dots n_l \dots)$ (причем $l > k$) и подействуем на нее сначала оператором c_k , а затем оператором c_l . Тогда, согласно (2.30), получим

$$c_l c_k \Phi^N(\dots n_k \dots n_l \dots) = \theta_k n_k c_l \Phi^{N-1}(\dots 0_k \dots n_l \dots). \quad (2.32)$$

Подобным образом можно также найти

$$c_k c_l \Phi^N(\dots n_k \dots n_l \dots) = \theta_l n_l c_k \Phi^{N-1}(\dots n_k \dots 0_l \dots). \quad (2.33)$$

Как видно из формул (2.32) и (2.33), правые части их будут равны нулю, если $n_k = 0$ или $n_l = 0$. Поэтому интересно рассмотреть только случай $n_k = n_l = 1$. В этом частном случае имеем

$$\begin{aligned} c_l c_k \Phi^N(\dots 1_k \dots 1_l \dots) &= \theta_k c_l \Phi^{N-1}(\dots 0_k \dots 1_l \dots) = \\ &= \theta_k \theta'_l \Phi^{N-2}(\dots 0_k \dots 0_l \dots) \end{aligned} \quad (2.34)$$

и

$$\begin{aligned} c_k c_l \Phi^N(\dots 1_k \dots 1_l \dots) &= \theta_l c_k \Phi^{N-1}(\dots 1_k \dots 0_l \dots) = \\ &= \theta_l \theta'_k \Phi^{N-2}(\dots 0_k \dots 0_l \dots). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Здесь $\theta'_l = (-1)^p$, где p — число занятых одноэлектронных состояний, стоящих перед ϕ_l в функции $\Phi^{N-1}(\dots 0_k \dots 1_l \dots)$; далее, $\theta'_k = (-1)^q$, где q — число занятых одноэлектронных состояний, стоящих перед ϕ_k в функции $\Phi^{N-1}(\dots 1_k \dots 0_l \dots)$. Совершенно ясно, что $\theta_k = \theta'_k$, ибо ни одно из состояний, стоящих перед ϕ_k , не уничтожается и не рождается. Вместе с тем $\theta_l = -\theta'_l$, поскольку при уничтожении состояния ϕ_k в Φ^N оператор c_k уменьшает на единицу число заполненных одноэлектронных состояний, стоящих перед состоянием ϕ_l .

Таким образом, мы имеем формулу

$$c_l c_k \Phi^N = -c_k c_l \Phi^N, \quad (2.36)$$

справедливую для любой однодетерминантной функции Φ^N [то обстоятельство, что выше для удобства рассуждений мы считали $l > k$, несущественно, поскольку l и k можно переставить в формуле (2.36) и результат не изменится]. Формула (2.36) остается справедливой также и тогда, когда $n_k = 0$, или $n_l = 0$, или $k = l$; в этих случаях правая и левая части формулы (2.36) обращаются в нуль. Следовательно, для всех k и l мы имеем операторное соотношение

$$c_l c_k + c_k c_l = 0. \quad (2.37)$$

Оно отличается от обычного коммутационного соотношения каких-то двух операторов тем, что в нем стоит знак плюс, а не

знак минус. По этой причине соотношение (2.37) для операторов c_l и c_k называют *антикоммутиционным*, а его левую часть — *антикоммутиатором* операторов c_l и c_k .

Антикоммутиатор мы будем записывать в виде $\{c_l, c_k\}^1$, а коммутатор — в виде $[c_l, c_k]$, т. е. в первом случае будем использовать фигурные скобки, а во втором — квадратные; в общем виде это можно записать так:

$$\begin{aligned}\{A, B\} &= AB + BA, \\ [A, B] &= AB - BA.\end{aligned}$$

Используя обозначение для антикоммутиатора, антикоммутиационное соотношение (2.37) можно представить в следующем виде

$$\{c_l, c_k\} = 0. \quad (2.38)$$

Рассуждая аналогично, легко показать, что в точности такое же антикоммутиационное соотношение²⁾ имеется для операторов рождения c_l^\dagger и c_k^\dagger , т. е.

$$\{c_l^\dagger, c_k^\dagger\} = 0; \quad (2.39)$$

соотношение (2.39) справедливо при всех l и k , включая $k = l$.

Теперь найдем результат последовательного действия одного оператора уничтожения и одного оператора рождения. Прежде всего предположим, что $l > k$. Тогда как следствие формул (2.30) и (2.31) получим

$$c_l^\dagger c_k \Phi^N (\dots n_k \dots n_l \dots) = \theta_k n_k c_l^\dagger \Phi^{N-1} (\dots 0_k \dots n_l \dots) \quad (2.40)$$

и

$$c_k c_l^\dagger \Phi^N (\dots n_k \dots n_l \dots) = \theta_l (1 - n_l) c_k \Phi^{N+1} (\dots n_k \dots 1_l \dots). \quad (2.41)$$

Если только $n_k = 0$ или $n_l = 1$, то правые части обоих соотношений обращаются в нуль. Поэтому нам достаточно рас-

¹⁾ Антикоммутиатор также часто записывают в виде $[c_l, c_k]_-$.

²⁾ Фактически это антикоммутиационное соотношение можно вывести проще, используя определения операторов уничтожения и рождения, данные в § 1 настоящей главы. Действительно,

$$\begin{aligned}c_l^\dagger c_k^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N &= c_l^\dagger \Phi_{k a_1 a_2 \dots a_N}^{N+1} = \Phi_{l k a_1 a_2 \dots a_N}^{N+2}, \\ c_k^\dagger c_l^\dagger \Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}^N &= \Phi_{k l a_1 a_2 \dots a_N}^{N+2} = -\Phi_{l k a_1 a_2 \dots a_N}^{N+2};\end{aligned}$$

из этих формул соотношение (2.39) получается немедленно. Остальные коммутационные соотношения также легко получить указанным способом, однако вычисления немного длиннее.

смотреть только случай, когда $n_k = 1$, $n_l = 0$. Тогда имеем

$$c_l^\dagger c_k \Phi^N (\dots 1_k \dots 0_l \dots) = \theta_k c_l^\dagger \Phi^{N-1} (\dots 0_k \dots 0_l \dots) = \\ = \theta_k \theta_l' \Phi^N (\dots 0_k \dots 1_l \dots), \quad (2.42)$$

$$c_k c_l^\dagger \Phi^N (\dots 1_k \dots 0_l \dots) = \theta_l c_k \Phi^{N+1} (\dots 1_k \dots 1_l \dots) = \\ = \theta_l \theta_k'' \Phi^N (\dots 0_k \dots 1_l \dots). \quad (2.43)$$

Здесь $\theta_l' = (-1)^p$, где p — число занятых одноэлектронных состояний, стоящих перед ϕ_l в Φ^{N-1} , а $\theta_k'' = (-1)^q$, где q — число занятых одноэлектронных состояний, стоящих перед ϕ_k в Φ^{N+1} . Число одноэлектронных состояний, стоящих перед ϕ_k , не изменяется после действия каждого из операторов c_k и c_l^\dagger , так что $\theta_k'' = \theta_k$, однако $\theta_l' = -\theta_l$, поскольку $n_k = 0$ в Φ^{N-1} и $n_k = 1$ в Φ^N . Следовательно, мы имеем формулу

$$c_l^\dagger c_k \Phi^N (\dots 1_k \dots 0_l \dots) = -c_k c_l^\dagger \Phi^N (\dots 1_k \dots 0_l \dots); \quad (2.44)$$

она справедлива также и тогда, когда $n_k = 0$ или $n_l = 0$ в Φ^N ; в этих случаях правая и левая части формулы (2.44) обращаются в нуль. Таким образом, если только $l \neq k$, мы имеем следующее операторное соотношение:

$$c_l^\dagger c_k + c_k c_l^\dagger = 0,$$

или соотношение

$$\{c_l^\dagger, c_k\} = 0, \quad l \neq k. \quad (2.45)$$

Рассмотрим, наконец, случай $l = k$. Если при этом $n_k = 1$, то мы сразу получаем

$$c_k^\dagger c_k \Phi^N (\dots 1_k \dots) = \theta_k c_k^\dagger \Phi^{N-1} (\dots 0_k \dots) = \\ = \theta_k^2 \Phi^N (\dots 1_k \dots) = \Phi^N (\dots 1_k \dots) \quad (2.46)$$

и

$$c_k c_k^\dagger \Phi^N (\dots 1_k \dots) = 0. \quad (2.47)$$

Если же $n_k = 0$, то мы имеем

$$c_k^\dagger c_k \Phi^N (\dots 0_k \dots) = 0 \quad (2.48)$$

и

$$c_k c_k^\dagger \Phi^N (\dots 0_k \dots) = \theta_k c_k \Phi^{N+1} (\dots 1_k \dots) = \\ = \theta_k^2 \Phi^N (\dots 0_k \dots) = \Phi^N (\dots 0_k \dots). \quad (2.49)$$

Обе пары формул приводят к следующему операторному соотношению:

$$c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger = 1,$$

или

$$\{c_k^\dagger, c_k\} = 1; \quad (2.50)$$

в этом соотношении либо первое, либо второе слагаемое в левой части обязательно дает нулевой результат.

Объединяя (2.45) и (2.50), мы получаем формулу, справедливую при любых l и k , включая $l = k$:

$$\{c_l^\dagger, c_k\} = \delta_{lk}; \quad (2.51)$$

совершенно ясно, разумеется, что мы имеем также формулу

$$\{c_k, c_l^\dagger\} = \delta_{lk}, \quad (2.52)$$

поскольку порядок, в котором складываются оба слагаемых в антикоммутаторе, неважен.

Подведем итог. *Коммутационные (точнее, антикоммутационные) соотношения для операторов уничтожения и рождения имеют следующий вид:*

$$\{c_l, c_k\} = 0, \quad (2.53)$$

$$\{c_l^\dagger, c_k^\dagger\} = 0, \quad (2.54)$$

$$\{c_l^\dagger, c_k\} = \delta_{lk}; \quad (2.55)$$

они справедливы при любых l и k .

В заключение отметим, что формулы (2.46) и (2.48) можно записать в виде одной формулы:

$$c_k^\dagger c_k \Phi^N (\dots n_k \dots) = n_k \Phi^N (\dots n_k \dots), \quad (2.56)$$

которая эквивалентна операторному соотношению

$$c_k^\dagger c_k = n_k. \quad (2.57)$$

Оператор $c_k^\dagger c_k$ называют *оператором числа заполнения* для соответствующей одноэлектронной функции ϕ_h .

§ 4. Вакуумное состояние

Поддействовав оператором уничтожения c_1 на однодетерминантную функцию $\Phi^1(1_1, 0_2, 0_3, \dots)$, для которой $N = 1$ и в которой только одно одноэлектронное состояние (а именно состояние ϕ_1) занято, мы получим в результате «однодетерминантную функцию, для которой $N = 0$ » и в которой ни одно из одноэлектронных состояний не занято. Эту функцию мы обозначим $\Phi_{\text{вак}}$, так как состояние, которое она описывает, назы-

вается *вакуумным*, или *пустым*, состоянием. Хотя такая функция довольно искусственная, тем не менее из нее можно построить вообще любую однодетерминантную функцию, действуя на функцию $\Phi_{\text{вак}}$ соответствующими операторами рождения. Таким образом, например,

$$c_1^+ \Phi_{\text{вак}}(0_1, 0_2, 0_3, \dots) = \Phi^1(1_1, 0_2, 0_3, \dots) = \phi(\mathbf{x}_1), \quad (2.58)$$

$$c_2^+ c_1^+ \Phi_{\text{вак}}(0_1, 0_2, 0_3, \dots) = -\Phi^2(1_1, 1_2, 0_3, \dots) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2(\mathbf{x}_1) \phi_1(\mathbf{x}_2) - \phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2)], \quad (2.59)$$

$$c_3^+ c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}}(0_1, 0_2, 0_3, \dots) = \Phi^3(1_1, 1_2, 1_3, 0_4, \dots) = \\ = \frac{1}{(3!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_1(\mathbf{x}_3) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_3) \\ \phi_3(\mathbf{x}_1) & \phi_3(\mathbf{x}_2) & \phi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} \quad (2.60)$$

и т. д.

Конечно, нужно следить за тем, чтобы одноэлектронные состояния рождались в некотором определенном порядке, если мы хотим получить однодетерминантную функцию с определенным знаком. Если операторы рождения брать в точности в том же порядке (считая их слева направо), в каком расположены одноэлектронные состояния в данной однодетерминантной функции, то построенная однодетерминантная функция всегда будет иметь знак плюс. Например,

$$c_1^+ c_2^+ c_4^+ \Phi_{\text{вак}} = \Phi^3(1_1, 1_2, 0_3, 1_4, 0_5, \dots), \quad (2.61)$$

$$c_2^+ c_3^+ c_4^+ \Phi_{\text{вак}} = \Phi^3(0_1, 1_2, 1_3, 1_4, 0_5, \dots). \quad (2.62)$$

Так получается потому, что в однодетерминантной функции, возникающей на каждом этапе, никакое из занятых одноэлектронных состояний не оказывается стоящим ранее одноэлектронного состояния, которое рождается на этом этапе.

§ 5. Гамильтониан

Выразим теперь наш исходный гамильтониан

$$H = H_0 + H', \quad (2.63)$$

в котором

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(\mathbf{x}_i), \quad (2.64)$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j), \quad (2.65)$$

через операторы рождения и уничтожения.

Ниже мы покажем, что на волновые функции, представленные в виде сумм однодетерминантных функций, составленных из одноэлектронных функций ϕ_i , оператор H_0 действует так же, как оператор

$$H_0 = \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j, \quad (2.66)$$

причем

$$\langle i | f | j \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.67)$$

а суммирование проводится по *всем* значениям i и j .

Далее, в этом параграфе мы покажем, что оператор H' действует на те же самые функции так же, как оператор

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k, \quad (2.68)$$

причем

$$\langle ij | v | kl \rangle = \iint \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.69)$$

а суммирование проводится по *всем* значениям i, j, k и l . Следует заметить, что в формуле (2.68) порядок операторов уничтожения в произведении есть $c_l c_k$, а в матричном элементе порядок обратный (l следует за k).

Ниже мы поступим просто, а именно *непосредственно сравним матричные элементы операторов (2.64) и (2.65) с матричными элементами операторов (2.66) и (2.68) для любой произвольной пары N -электронных однодетерминантных функций Φ_a и Φ_b .*

Как специально отмечалось в § 4 гл. 1, если соответствующие матричные элементы двух каких-либо операторов одинаковы, то сами эти операторы тоже одинаковы. Хотя сравнение матричных элементов и проводится непосредственно, оно требует очень громоздких выкладок, поэтому мы отложим рассмотрение общего случая N -электронной системы до следующего параграфа. Здесь же мы просто проиллюстрируем высказанные выше утверждения на примере самых простых систем, к которым их можно применить, а именно на примере одноэлектронной системы (это касается H_0) и двухэлектронной системы (это касается H'). (Само собой разумеется, что нет никакого H' для одноэлектронной системы, поскольку должно быть более одного электрона, чтобы можно было говорить о взаимодействии электронов.)

1. Матричные элементы оператора H_0 для одноэлектронной системы

Для такой системы только одно из чисел заполнения имеет значение, равное единице. Предположим, что

$$\Phi_b = \Phi^l(\dots 1_k \dots) = \phi_k(\mathbf{x}_1), \quad (2.70)$$

$$\Phi_a = \Phi^l(\dots 1_l \dots) = \phi_l(\mathbf{x}_1); \quad (2.71)$$

тогда для оператора (2.64) получаем

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | f(\mathbf{x}_1) | \Phi_a \rangle = \langle k | f | l \rangle. \quad (2.72)$$

Для оператора (2.66) находим

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle &= \langle \Phi_b | \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j | \Phi_a \rangle = \\ &= \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle \langle \Phi_b | c_i^\dagger c_j | \Phi_a \rangle = \\ &= \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j \Phi_a d\tau' = \\ &= \langle k | f | l \rangle; \end{aligned} \quad (2.73)$$

формула (2.73) справедлива, поскольку $c_j \Phi_a = 0$, если $j \neq l$, $c_l \Phi_a = \Phi_{\text{вак}}$ и $c_i^\dagger \Phi_{\text{вак}} = \Phi_b$, если $i = k$.

Как видно из формул (2.72) и (2.73), оба оператора H_0 имеют одинаковые матричные элементы, следовательно, они одинаковы для любой одноэлектронной системы.

2. Матричные элементы оператора H' для двухэлектронной системы

Для такой системы только два из чисел заполнения имеют значение, равное единице. Предположим, что

$$\begin{aligned} \Phi_a &= \Phi^2(\dots 1_p \dots 1_q \dots) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_p(\mathbf{x}_1) \phi_q(\mathbf{x}_2) - \phi_q(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_2)], \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} \Phi_b &= \Phi^2(\dots 1_m \dots 1_n \dots) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_m(\mathbf{x}_1) \phi_n(\mathbf{x}_2) - \phi_n(\mathbf{x}_1) \phi_m(\mathbf{x}_2)]; \end{aligned} \quad (2.75)$$

тогда для оператора (2.64) находим

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int \Phi_b^* v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \Phi_a d\tau' = \\ &= \int \Phi_b^* v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Phi_a d\tau' = \frac{1}{2} \iint [\phi_m^*(\mathbf{x}_1) \phi_n^*(\mathbf{x}_2) - \\ &- \phi_n^*(\mathbf{x}_1) \phi_m^*(\mathbf{x}_2)] v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) [\phi_p(\mathbf{x}_1) \phi_q(\mathbf{x}_2) - \phi_q(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_2)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= \frac{1}{2} [\langle mn | v | pq \rangle - \langle mn | v | qp \rangle - \langle nm | v | pq \rangle + \langle nm | v | qp \rangle] = \\ &= \langle mn | v | pq \rangle - \langle mn | v | qp \rangle; \quad (2.76) \end{aligned}$$

при получении второго равенства мы использовали свойство симметрии $v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = v(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$, а при получении последнего равенства — свойство симметрии $\langle mn | v | pq \rangle = \langle nm | v | qp \rangle$ [см (1.51)].

Для оператора (2.68), как легко видеть, имеем

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle &= \langle \Phi_b | \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau'; \quad (2.77) \end{aligned}$$

интеграл в последней строке обращается в нуль тогда и только тогда, когда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = \pm \Phi_b, \quad (2.78)$$

т. е. $l, k = p, q$ и $i, j = m, n$.

Если $k = p, l = q, j = n, i = m$, то, в силу (2.74) и (2.75), имеем

$$\begin{aligned} c_m^\dagger c_n^\dagger c_q c_p \Phi_a &= c_m^\dagger c_n^\dagger c_q c_p \Phi^2(\dots 1_p \dots 1_q \dots) = \\ &= c_m^\dagger c_n^\dagger c_q \Phi^1(\dots 1_q \dots) = \\ &= c_m^\dagger c_n^\dagger \Phi_{\text{вак}} = \\ &= c_m^\dagger \Phi^1(\dots 1_n \dots) = \\ &= \Phi^2(\dots 1_m \dots 1_n \dots) = \Phi_b; \quad (2.79) \end{aligned}$$

таким образом, интеграл в (2.77) равен единице. Используя коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения, легко получить непосредственно, что при $k = q$,

$l = p, j = n, i = m$ интеграл в (2.77) равен -1 , при $k = p, l = q, j = m, i = n$ он равен тоже -1 , а при $k = q, l = p, j = m, i = n$ этот интеграл равен $+1$.

Таким образом, для оператора (2.68) находим

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} [\langle mn | v | pq \rangle - \langle mn | v | qp \rangle - \langle nm | v | pq \rangle + \langle nm | v | qp \rangle] = \langle mn | v | pq \rangle - \langle mn | v | qp \rangle, \quad (2.80)$$

т. е. в точности такую же формулу, как и формула (2.76).

Формулы (2.76) и (2.80) показывают, что оба оператора H' , определяемые (2.65) и (2.68), имеют одинаковые матричные элементы, поэтому они одинаковы для любой двухэлектронной системы.

§ 6. Матричные элементы оператора H для общей N -электронной системы

В большинстве учебников по вторичному квантованию и по теории возмущений просто приводятся формулы (2.66) и (2.68) для операторов H_0 и H' и не дается никакого их вывода. Даже элементарная проверка формулы (2.68), подобная проведенной в предыдущем параграфе, редко когда излагается, хотя проверку формулы (2.66) почти все авторы стараются провести. Возможно, многие читатели готовы принять формулы (2.66) и (2.68) без вывода; по-видимому, найдутся и такие читатели, которые будут довольствоваться соображениями, изложенными в предыдущем параграфе и подтверждающими справедливость формул (2.66) и (2.68). Все эти читатели могут опустить данный параграф — он рассчитан на более скептически настроенных читателей. В нем мы даем непосредственный, хотя и довольно громоздкий, вывод формул (2.66) и (2.68), совершенно строго оправдывающий вид гамильтониана в представлении чисел заполнения. В любом случае для начинающих изложенное ниже будет полезным упражнением, помогающим им освоиться с техникой операторов рождения и уничтожения.

Ниже мы непосредственно обобщим способ рассмотрения, примененный к одно- и двухэлектронным системам (из предыдущего параграфа), на N -электронные системы. Мы будем сравнивать выражения для матричных элементов операторов H_0 и H' , определяемых формулами (2.66) и (2.68), с выражениями для матричных элементов операторов H_0 и H' , найденными в гл. 1, причем матричные элементы берутся между двумя любыми функциями из множества N -электронных однодетерминантных функций.

1. Матричные элементы оператора H_0

Так как Φ_a и Φ_b суть N -электронные однодетерминантные функции и H_0 дается формулой (2.66), то мы имеем

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle &= \int \Phi_b^* \left[\sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j \right] \Phi_a d\tau' = \\ &= \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j \Phi_a d\tau'. \end{aligned} \quad (2.81)$$

1. Как и в п. 1 § 4 гл. 1, рассмотрим сначала диагональный матричный элемент, т. е. положим $\Phi_b = \Phi_a$. Используя ортогональность однодетерминантных функций Φ_a , легко убедиться, что интеграл

$$\int \Phi_a^* c_i^\dagger c_j \Phi_a d\tau'$$

отличен от нуля в том и только том случае, если

$$c_i^\dagger c_j \Phi_a = \pm \Phi_a. \quad (2.82)$$

Это возможно только тогда, когда $i = j$ и когда Φ_a содержит одноэлектронное состояние ϕ_j ; при этом в правой части (2.82) надо взять знак плюс. В самом деле, используя (2.57) и условие нормировки функции Φ_a , имеем

$$\int \Phi_a^* c_i^\dagger c_j \Phi_a d\tau' = n_j. \quad (2.83)$$

Таким образом, подставляя (2.83) в (2.81), получаем следующую важную формулу:

$$\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle \int \Phi_a^* c_i^\dagger c_j \Phi_a d\tau' = \sum_j \langle j | f | j \rangle n_j. \quad (2.84)$$

Вместе с тем для функции Φ_a [т. е. в наших старых обозначениях функции $\Phi_{a_1 a_2 \dots a_N}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$] имеем

$$n_j = \begin{cases} 1 & \text{при } j = a_1, a_2, \dots, a_N, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Следовательно, формулу (2.84) можно также представить в следующем виде:

$$\langle \Phi_a | H_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1}^N \langle a_i | f | a_i \rangle, \quad (2.85)$$

это в точности формула (1.41), так что диагональные матричные элементы операторов (2.64) и (2.66) совпадают.

2. Предположим далее, что Φ_a и Φ_b различаются только одной одноэлектронной функцией:

$$\Phi_a = \Phi^N (\dots 0_k \dots 1_l \dots), \quad (2.86)$$

$$\Phi_b = \Phi^N (\dots 1_k \dots 0_l \dots); \quad (2.87)$$

в этих двух однодетерминантных функциях Φ_a и Φ_b все остальные числа заполнения одинаковые. Другими словами, пусть функция Φ_b получается из функции Φ_a заменой (в последней) одноэлектронной функции ϕ_l на функцию ϕ_k . Предположим, кроме того, что числа заполнения для всех одноэлектронных функций, лежащих между одноэлектронными функциями ϕ_k и ϕ_l , равны нулю.

Последнее предположение нужно, чтобы при выписывании функций Φ_a и Φ_b в виде (2.1) одноэлектронные функции ϕ_k и ϕ_l занимали одно и то же положение¹⁾, как это нами предполагалось при вычислении матричных элементов в п. 1 § 4 гл. 1 (т. е. $a_j = b_j$ при всех $j \neq k$ и $a_k \neq b_k$). Так мы получаем те же знаки матричных элементов, что и в п. 1 § 4 гл. 1.

При этом несколько не теряется общность рассуждений, ибо любую одноэлектронную функцию можно сдвинуть в нужное положение в любой однодетерминантной функции путем перестановки, которая (самое большее) может изменить только знак матричного элемента. В точности такую же перестановку мы должны были сделать при вычислении матричного элемента в гл. 1, чтобы получить упорядочение одноэлектронных функций, принятое там (одноэлектронные функции упорядочены согласно предписанию § 1 настоящей главы).

Для функций Φ_a и Φ_b , даваемых формулами (2.86) и (2.87), интеграл

$$\int \Phi_b^* c_i^+ c_j \Phi_a d\tau'$$

равен 0 при $j \neq l$ и $i \neq k$, а при $j = l$ и $i = k$ он равен 1.

¹⁾ Рассмотрим конкретный пример: $N = 3$. Предположим, что функция Φ_a построена из одноэлектронных функций ϕ_1, ϕ_2 и ϕ_5 и функция Φ_b построена из одноэлектронных функций ϕ_1, ϕ_4 и ϕ_5 . Тогда будем иметь

$$\Phi_a^3 (1_1, 1_2, 0_3, 0_4, 1_5, 0_6, \dots) = \frac{1}{(3!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \phi_5(x_3)$$

и

$$\Phi_b^3 (1_1, 0_2, 0_3, 1_4, 1_5, 0_6, \dots) = \frac{1}{(3!)^{1/2}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(x_1) \phi_4(x_2) \phi_5(x_3).$$

Одноэлектронная функция ϕ_2 занимает в Φ_a то же положение, что одноэлектронная функция ϕ_4 в Φ_b . Так получается потому, что для стоящей между ϕ_2 и ϕ_4 одноэлектронной функции ϕ_3 число заполнения n_3 в обоих случаях равно нулю.

Таким образом, из (2.81) мы получаем следующую важную формулу:

$$\langle \Phi_b | H_0 | \Phi_a \rangle = \langle k | f | l \rangle, \quad (2.88)$$

которая в точности совпадает с формулой (1.43), если вместо индексов l и k одноэлектронных функций, которыми различаются однодетерминантные функции Φ_a и Φ_b , мы просто напишем индексы a_k и b_k .

3. Предположим, наконец, что Φ_a и Φ_b различаются двумя или более одноэлектронными функциями, т. е. различаются четырьмя или более числами заполнения. Так же, как было найдено в п. 1 § 4 гл. 1, матричный элемент для этого случая равен 0. Действительно, оператор $c_i^\dagger c_j$ никогда не сможет перевести функцию Φ_a в функцию Φ_b , а потому интеграл в формуле (2.81) обязательно должен обратиться в нуль.

На этом заканчивается доказательство утверждения, что матричные элементы операторов (2.64) и (2.66) идентичны для любой N -электронной системы; таким образом, обе формы оператора H_0 эквивалентны.

2. Матричные элементы оператора H'

Если Φ_a и Φ_b суть N -электронные однодетерминантные функции, а оператор H' дается формулой (2.68), то мы имеем

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau'. \quad (2.89)$$

1. Как и в п. 2 § 4 гл. 1, рассмотрим сначала диагональный матричный элемент, т. е. положим $\Phi_b = \Phi_a$. Вследствие ортогональности функций Φ_a заключаем, что интеграл

$$\int \Phi_a^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau'$$

отличен от нуля в том и только том случае, если

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = \pm \Phi_a. \quad (2.90)$$

Следовательно, для получения ненулевого результата нужно потребовать, чтобы функция Φ_a содержала одноэлектронные функции ϕ_i и ϕ_k при $k \neq l$ (при этом либо $i = k, j = l$, либо $i = l, j = k$).

Из коммутационных соотношений (2.53), (2.55) легко вывести, что при $j \neq l$

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k = -c_i^\dagger c_l c_j^\dagger c_k, \quad (2.91)$$

а при $k \neq j$

$$c_i^+ c_j^+ c_l c_k = -c_i^+ c_j^+ c_k c_l = c_i^+ c_k c_j^+ c_l. \quad (2.92)$$

Поэтому при $i = l, j = k, k \neq l$, используя (2.91), имеем

$$c_i^+ c_j^+ c_l c_k \Phi_a = -c_i^+ c_l c_j^+ c_k \Phi_a = -n_l n_j \Phi_a. \quad (2.93)$$

При $i = k, j = l, k \neq l$, используя (2.92), находим

$$c_i^+ c_j^+ c_l c_k \Phi_a = c_i^+ c_l c_j^+ c_k \Phi_a = n_l n_j \Phi_a. \quad (2.94)$$

Таким образом, из формулы (2.89) мы получаем следующую важную формулу:

$$\langle \Phi_a | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j} n_i n_j [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]. \quad (2.95)$$

Здесь не нужно требовать, чтобы $i \neq j$, ибо выражение в квадратных скобках обращается в нуль при $i = j$.

Как это уже нами отмечалось, для функции Φ_a , определяемой формулой (2.1), имеем

$$n_j = \begin{cases} 1 & \text{для } j = a_1, a_2, \dots, a_N, \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

(то же самое можно сказать в отношении n_i). Следовательно, формулу (2.95) можно представить в виде

$$\langle \Phi_a | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j}^N [\langle a_i a_j | v | a_i a_j \rangle - \langle a_i a_j | v | a_j a_i \rangle]; \quad (2.96)$$

это в точности формула (1.48). Таким образом, *диагональные элементы операторов* (2.65) и (2.68) *идентичны*.

2. Предположим далее, что функции Φ_a и Φ_b различаются только одной одноэлектронной функцией, как в случае функций (2.86) и (2.87), таким образом,

$$\Phi_a = \Phi^N (\dots 1_p \dots 0_q \dots), \quad (2.97)$$

$$\Phi_b = \Phi^N (\dots 0_p \dots 1_q \dots); \quad (2.98)$$

в этих двух однодетерминантных функциях все остальные числа заполнения одинаковые. Снова, чтобы провести непосредственное сравнение с формулами из гл. 1, мы будем считать, что числа заполнения всех одноэлектронных функций, лежащих между ϕ_p и ϕ_q , равны нулю

Наш интеграл

$$\int \Phi_b^* c_i^+ c_j^+ c_l c_k \Phi_a d\tau'$$

не обращается в нуль в том и только том случае, если

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = \pm \Phi_b. \quad (2.99)$$

При действии на функцию Φ_a надо обязательно уничтожить одноэлектронную функцию ϕ_p и породить одноэлектронную функцию ϕ_q , чтобы получить ненулевой результат. Следовательно, либо l (или k) должно равняться p , либо i (или j) должно равняться q , в то же время оставшиеся два полевых оператора (один уничтожения и один рождения) должны просто уничтожить и породить одну и ту же одноэлектронную функцию в функции Φ_a . Мы имеем также $l \neq k$, $i \neq j$, поскольку одна и та же одноэлектронная функция не может последовательно уничтожаться или рождаться подряд 2 раза. Таким образом, имеем четыре возможных случая:

а) $k = p, j = q, i = l$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_i^\dagger c_q^\dagger c_l c_p \Phi_a = -c_i^\dagger c_l c_q^\dagger c_p \Phi_a = -n_i \Phi_b; \quad (2.100)$$

б) $k = p, i = q, j = l$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_q^\dagger c_j^\dagger c_l c_p \Phi_a = c_j^\dagger c_l c_q^\dagger c_p \Phi_a = n_j \Phi_b; \quad (2.101)$$

в) $l = p, j = q, i = k$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_i^\dagger c_q^\dagger c_p c_i \Phi_a = c_i^\dagger c_i c_q^\dagger c_p \Phi_a = n_i \Phi_b; \quad (2.102)$$

г) $l = p, i = q, j = k$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_q^\dagger c_j^\dagger c_p c_i \Phi_a = -c_j^\dagger c_i c_q^\dagger c_p \Phi_a = -n_j \Phi_b. \quad (2.103)$$

Эти формулы имеют место вне зависимости от того, будет ли $p > q$ или $q > p$, лишь бы равнялись нулю числа заполнения одноэлектронных состояний, лежащих между ϕ_p и ϕ_q .

Таким образом, формулу (2.89) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau' = \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \langle qj | v | pj \rangle n_j - \frac{1}{2} \sum_i \langle iq | v | pi \rangle n_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \langle iq | v | ip \rangle n_i - \frac{1}{2} \sum_j \langle qj | v | jp \rangle n_j = \\ &= \sum_i [\langle iq | v | ip \rangle - \langle qi | v | ip \rangle] n_i; \end{aligned} \quad (2.104)$$

здесь снова надо использовать установленное в (151) свойство симметрии матричных элементов:

$$\langle ij | v | kl \rangle = \langle ji | v | lk \rangle. \quad (2.105)$$

Число заполнения n_i , строго говоря, относится к одноэлектронной функции ϕ_i в Φ_b , однако это также и число заполнения функции ϕ_i в Φ_a , если только $i = p$ и $i = q$. Выражение в квадратных скобках в (2.104) обращается в нуль при $i = p$ и $i = q$, поэтому, как и прежде, можно считать, что

$$n_i = \begin{cases} 1 & \text{при } i = a_1, a_2, \dots, a_N, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Таким образом, если вместо индексов p и q одноэлектронных функций, которыми различаются однодетерминантные функции Φ_a и Φ_b , мы напомним индексы a_k и b_k , то из формулы (2.104) мы получим формулу

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle a_i b_i | v | a_i a_i \rangle - \langle b_i a_i | v | a_i a_i \rangle], \quad (2.106)$$

которая в точности совпадает с формулой (150).

Следовательно, мы показали, что матричные элементы операторов (2.65) и (2.68) идентичны, когда эти матричные элементы берутся между двумя любыми N -электронными однодетерминантными функциями, различающимися только одной одноэлектронной функцией.

3 Предположим теперь, что Φ_a и Φ_b различаются двумя одноэлектронными функциями, скажем, функция Φ_a содержит функции ϕ_p и ϕ_q , но не содержит функций ϕ_r и ϕ_s , в то же время функция Φ_b содержит ϕ_r и ϕ_s , но не содержит ϕ_p и ϕ_q , иначе говоря, мы имеем

$$\Phi_a = \Phi^N (\dots 1_p \dots 0_r \dots 1_q \dots 0_s \dots), \quad (2.107)$$

$$\Phi_b = \Phi^N (\dots 0_p \dots 1_r \dots 0_q \dots 1_s \dots); \quad (2.108)$$

в этих двух однодетерминантных функциях все остальные числа заполнения одинаковые. Предположим также, что числа заполнения всех одноэлектронных функций, лежащих между ϕ_p и ϕ_r и между ϕ_q и ϕ_s , равны нулю для обеих функций Φ_a и Φ_b . В результате в функциях Φ_a и Φ_b , выписанных в виде (2.1), функции ϕ_p , ϕ_q и ϕ_r , ϕ_s будут занимать одни и те же положения; это именно и предполагалось в гл. 1. Как легко видеть, чтобы действительно так было, мы должны считать, что либо $p, r < q, s$, либо $q, s < p, r$; однако неважно, будет ли $p < r$ или $r < p$ или же $q < s$ или $s < q$.

Наш интеграл

$$\int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau'$$

не обращается в нуль в том и только том случае, если

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = \pm \Phi_b. \quad (2.109)$$

Поэтому, чтобы получить ненулевое значение интеграла, операторы уничтожения должны удалить функции ϕ_p и ϕ_q , а операторы рождения должны добавить функции ϕ_r и ϕ_s . Отметим еще, что p, q, r и s все различные. Таким образом, имеем снова четыре возможных случая:

а) $i = r, j = s, l = p, k = q$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_r^\dagger c_s^\dagger c_p c_q \Phi_a = -c_r^\dagger c_p c_s^\dagger c_q \Phi_a = -\Phi_b; \quad (2.110)$$

б) $i = r, j = s, l = q, k = p$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_r^\dagger c_s^\dagger c_q c_p \Phi_a = c_r^\dagger c_p c_s^\dagger c_q \Phi_a = \Phi_b; \quad (2.111)$$

в) $i = s, j = r, l = p, k = q$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_s^\dagger c_r^\dagger c_p c_q \Phi_a = c_r^\dagger c_p c_s^\dagger c_q \Phi_a = \Phi_b; \quad (2.112)$$

г) $i = s, j = r, l = q, k = p$, тогда

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a = c_s^\dagger c_r^\dagger c_q c_p \Phi_a = -c_s^\dagger c_q c_r^\dagger c_p \Phi_a = -\Phi_b. \quad (2.113)$$

Формулу (2.89) можно представить теперь в следующем виде:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \int \Phi_b^* c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_a d\tau' = \\ &= -\frac{1}{2} \langle rs | v | qp \rangle + \frac{1}{2} \langle rs | v | pq \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \langle sr | v | qp \rangle - \frac{1}{2} \langle sr | v | pq \rangle = \langle rs | v | pq \rangle - \langle sr | v | pq \rangle. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Если вместо индексов p, q, r и s мы теперь напишем a_k, a_l, b_k и b_l соответственно, т. е. используем обозначения гл. 1, то из формулы (2.114) мы получим формулу

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \langle b_l b_k | v | a_k a_l \rangle - \langle b_l b_k | v | a_k a_l \rangle, \quad (2.115)$$

которая в точности совпадает с формулой (1.54).

Таким образом, мы показали, что матричные элементы операторов (2.65) и (2.68) одинаковы, когда эти матричные элементы берутся между двумя любыми N -электронными однодетерминантными функциями, различающимися двумя одноэлектронными функциями.

4. Из формулы (2.89) сразу следует тот же результат, который был уже найден в п. 1 § 4 гл. 1: *матричные элементы* $\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle$ *обращаются в нуль, когда они берутся между функциями* Φ_a *и* Φ_b , *различающимися более чем двумя одноэлектронными функциями*, так как в этом случае два оператора уничтожения и два оператора рождения никогда не смогут перевести функцию Φ_a в функцию $\pm \Phi_b$.

На этом заканчивается доказательство утверждения, что *матричные элементы операторов* (2.65) *и* (2.68) *идентичны для любой* N -*электронной системы*; таким образом, обе формы записи оператора H' эквивалентны.

Подведем итог. Мы доказали, непосредственно сравнивая выражения для матричных элементов, что оператор

$$H = \sum_{i=1}^N f(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i}^N v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (2.116)$$

и оператор

$$H = \sum_{i, j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (2.117)$$

одинаково действуют на базисные однодетерминантные функции произвольной N -электронной системы.

Важно отметить, однако, что между указанными выше операторами имеются некоторые различия. Так, оператор (2.116) дает осмысленный результат, если им подействовать на любую N -электронную волновую функцию, взятую в любой аналитической форме, в то же время оператор (2.117) дает осмысленный результат только при действии на волновые функции, выраженные в виде бесконечных или конечных сумм однодетерминантных функций, ибо операторы рождения и уничтожения действуют на одноэлектронные функции, из которых составляются однодетерминантные функции. С другой стороны, формула (2.117) в одном отношении все же более общая, чем формула (2.116), поскольку она не зависит от значения N , т. е. формула (2.117) имеет один и тот же вид при наличии в системе любого числа N электронов. Число N явно входит только в однодетерминантные функции, из которых строится полная волновая функция (для N -электронной системы это детерминанты N -го порядка).

Приведенное в данном параграфе доказательство, несомненно, исчерпывающее, хотя автор и сомневается, что многие читатели заставят себя проследить за всеми его деталями. Но это не очень важно, потому что даже беглое знакомство с ним позволяет сделать полезный вывод: несмотря на использование апокалипсических слов — «рождение» и «уничтожение», — так

называемый формализм чисел заполнения, или формализм вторичного квантования, по крайней мере в рассмотренном контексте, не вносит никаких *новых физических принципов*. Ничто в действительности не рождается и не уничтожается — операторы рождения и уничтожения просто позволяют выразить одну однодетерминантную функцию через другую.

§ 7. Доказательство эрмитовой сопряженности операторов c_i и c_i^\dagger

Используя обозначение c_i^\dagger для оператора рождения одноэлектронного состояния ϕ_i , мы тем самым полагали, что он эрмитово сопряжен¹⁾ с оператором уничтожения c_i . Справедливость этого можно легко доказать.

Допустим, что у нас имеются две какие-то волновые функции

$$\Phi_a = \Phi^{N+1}(\dots 1_i \dots) \quad (2.118)$$

и

$$\Phi_b = \Phi^N(\dots 0_i \dots); \quad (2.119)$$

в этих двух однодетерминантных функциях все остальные числа заполнения одинаковы. Предположим, кроме того, для фиксации знака, что число занятых одноэлектронных состояний, предшествующих ϕ_i , *четное*. Тогда

$$\int \Phi_b^* c_i \Phi_a d\tau' = 1. \quad (2.120)$$

Теперь обозначим через c_i^H оператор, эрмитово сопряженный с оператором c_i . Тогда, по определению,

$$\int \Phi_b^* c_i \Phi_a d\tau' = \int (c_i^H \Phi_b)^* \Phi_a d\tau' = \left(\int \Phi_a^* c_i^H \Phi_b d\tau' \right)^* = 1 \quad (2.121)$$

[при получении последнего равенства мы использовали формулу (2.120)]

Поскольку на волновую функцию Φ_b не было наложено никаких ограничений, кроме того, что она должна содержать ϕ_i , то, следовательно,

$$c_i^H \Phi_b = \Phi_a; \quad (2.122)$$

другими словами, c_i^H является оператором рождения состояния ϕ_i , или

$$c_i^H = c_i^\dagger, \quad (2.123)$$

что и требовалось доказать.

¹⁾ См. приложение I.

Этот результат дает нам возможность выразить матричные элементы, вычисленные в предыдущем параграфе, в более симметричной, а для некоторых целей и в более удобной форме. Так, в силу формулы (I.5), из приложения I имеем

$$(c_i^\dagger)^\dagger = c_i, \quad (2.124)$$

поэтому для любых однодетерминантных функций Φ_m и Φ_n получаем

$$\int \Phi_m^* c_i^\dagger c_j \Phi_n d\tau' = \int (c_i \Phi_m)^* c_j \Phi_n d\tau', \quad (2.125)$$

т. е.

$$\langle \Phi_m | c_i^\dagger c_j | \Phi_n \rangle = \langle c_i \Phi_m | c_j \Phi_n \rangle. \quad (2.126)$$

Так же можно показать, что при $i \neq j$

$$\langle \Phi_m | c_i^\dagger c_j | \Phi_n \rangle = -\langle \Phi_m | c_j c_i^\dagger | \Phi_n \rangle = -\langle c_j^\dagger \Phi_m | c_i^\dagger \Phi_n \rangle. \quad (2.127)$$

Используя формулу (I.11) из приложения I и аналогично рассуждая, мы можем найти

$$\langle \Phi_m | c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l | \Phi_n \rangle = \langle c_j c_i \Phi_m | c_k c_l \Phi_n \rangle; \quad (2.128)$$

этот матричный элемент не обращается в нуль в том и только том случае, если

$$c_j c_i \Phi_m = \pm c_k c_l \Phi_n \quad (2.129)$$

и если волновая функция Φ_n содержит ϕ_k и ϕ_l .

§ 8. Полевые операторы

Формулы многоэлектронной теории в формализме чисел заполнения часто записывают с помощью так называемых *полевых операторов* $\psi(\mathbf{x})$ и $\psi^\dagger(\mathbf{x})$, которые определяются следующим образом:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) c_i, \quad (2.130)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_i^\dagger. \quad (2.131)$$

Коммутационные соотношения для этих операторов имеют вид

$$\{\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')\} = 0, \quad (2.132)$$

$$\{\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')\} = 0, \quad (2.133)$$

$$\{\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'); \quad (2.134)$$

их легко получить из коммутационных соотношений для операторов рождения и уничтожения, т. е. из формул (2.53) — (2.55).

Действительно, формула (2.132) выводится так:

$$\begin{aligned} \{\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')\} &= \sum_{i,j} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}') c_i c_j + \sum_{i,j} \phi_j(\mathbf{x}') \phi_i(\mathbf{x}) c_j c_i = \\ &= \sum_{i,j} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}') \{c_i, c_j\} = 0. \end{aligned} \quad (2.135)$$

Формула (2.133) получается аналогичным образом. В случае формулы (2.134), используя условие полноты (1.15), имеем

$$\begin{aligned} \{\psi(\mathbf{x}), \psi^+(\mathbf{x}')\} &= \sum_{i,j} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') c_i c_j^\dagger + \sum_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_i(\mathbf{x}) c_j^\dagger c_i = \\ &= \sum_{i,j} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \{c_i, c_j^\dagger\} = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) \phi_i^*(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (2.136)$$

Теперь мы покажем, что оператор H_0 , определяемый (2.66), можно записать в виде:

$$H_0 = \int \psi^\dagger(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.137)$$

Правую часть формулы (2.137) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \int \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_i^\dagger f(\mathbf{x}) \sum_j \phi_j(\mathbf{x}) c_j d\mathbf{x} &= \\ = \sum_{i,j} c_i^\dagger c_j \int \phi_i^*(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j. \end{aligned} \quad (2.138)$$

Это в точности формула (2.66).

Аналогично оператор H' , определяемый (2.68), можно записать в виде

$$H' = \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\mathbf{x}_1) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.139)$$

Правую часть формулы (2.139) легко представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}_1) c_i^\dagger \sum_j \phi_j^*(\mathbf{x}_2) c_j^\dagger v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \sum_l \phi_l(\mathbf{x}_2) c_l \sum_k \phi_k(\mathbf{x}_1) c_k d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 &= \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 &= \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k. \end{aligned} \quad (2.140)$$

Это в точности формула (2.68).

Следует заметить, что в представлении чисел заполнения сумма одноэлектронных операторов $f(\mathbf{x}_i)$ записывается в виде

формулы (2.137), а сумма двухэлектронных операторов ${}^{1/2}v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ — в виде формулы (2.139), при этом совсем не важно, являются ли эти суммы составными частями гамильтониана или нет. Так, например, рассмотрим *плотность числа электронов*¹⁾ с учетом их спина

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i); \quad (2.141)$$

в силу вышесказанного, оператор плотности числа электронов имеет вид²⁾

$$\rho(\mathbf{x}) = \int \psi^\dagger(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}). \quad (2.142)$$

Необходимо подчеркнуть, что выше при установлении основных свойств полевых операторов нам не нужно было прибегать к какой-либо их физической интерпретации. (Здесь снова отчетливо проступает то обстоятельство, что никаких новых физических принципов в наших рассуждениях мы не привлекаем.) Иногда все же бывает полезно пользоваться этой интуитивной физической интерпретацией полевых операторов, которую мы сейчас рассмотрим.

Операторы $\psi^\dagger(\mathbf{x})$ и $\psi(\mathbf{x})$, как говорят, рождают и уничтожают частицы в точке \mathbf{x} (т. е. частицы в точке \mathbf{r} со спином ζ). Это особенно просто продемонстрировать, если подействовать оператором $\psi^\dagger(\mathbf{x})$ на вакуумную волновую функцию $\Phi_{\text{вак}}$:

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) \Phi_{\text{вак}} = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_i^\dagger \Phi_{\text{вак}} = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}_i) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i); \quad (2.143)$$

здесь было использовано соотношение полноты (1.15) и то обстоятельство, что

$$c_i^\dagger \Phi_{\text{вак}} = \Phi^1(\dots 1_i \dots) = \phi_i(\mathbf{x}_i). \quad (2.144)$$

Функция $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ описывает одноэлектронное состояние, в котором электрон локализован в точке \mathbf{x} , так как вероятность того, что \mathbf{x}_i отлично от \mathbf{x} , равна нулю. Подобный результат по-

¹⁾ Плотность $\rho(\mathbf{x})$ — это плотность числа электронов, находящихся в точке \mathbf{r} и имеющих спин ζ ; $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ — сокращенная запись произведения $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{\zeta\zeta_i}$. Таким образом, интеграл от плотности $\rho(\mathbf{x})$ по некоторой данной области (с учетом суммирования по двум значениям спина ζ) равен числу электронов, находящихся в этой области. Так что если v точек \mathbf{r}_i лежит внутри области Ω , то мы имеем

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i \sum_{\zeta = \pm 1} \delta_{\zeta\zeta_i} \int_{\Omega} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = v.$$

²⁾ Здесь за переменную интегрирования нужно взять \mathbf{x}' , ибо \mathbf{x} уже входит в аргумент функции $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$, которая заменяет собой функцию $f(\mathbf{r}_i)$.

лучим, если подействуем оператором $\psi^\dagger(\mathbf{x})$ на любую N -электронную однодетерминантную функцию (см. задачу 2.6).

Подействуем теперь полевым оператором $\psi(\mathbf{x}')$ на функцию $\psi^\dagger(\mathbf{x})\Phi_{\text{вак}}$. Используя коммутационное соотношение (2.136), получим

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}')\psi^\dagger(\mathbf{x})\Phi_{\text{вак}} &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\Phi_{\text{вак}} - \psi^\dagger(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}')\Phi_{\text{вак}} = \\ &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\Phi_{\text{вак}},\end{aligned}\quad (2.145)$$

поскольку любой оператор уничтожения, действуя на $\Phi_{\text{вак}}$, дает нуль.

Как было показано выше, функция $\psi^\dagger(\mathbf{x})\Phi_{\text{вак}}$ описывает одноэлектронное состояние, в котором один-единственный электрон находится в точке \mathbf{x} . Из формулы (2.145) следует, что при действии оператора $\psi(\mathbf{x}')$ на функцию $\psi^\dagger(\mathbf{x})\Phi_{\text{вак}}$ мы получаем нуль, если $\mathbf{x}' \neq \mathbf{x}$, и функцию $\Phi_{\text{вак}}$, умноженную на постоянную¹⁾, если $\mathbf{x}' = \mathbf{x}$. Отсюда мы заключаем, что оператор $\psi(\mathbf{x})$ уничтожает электрон, находящийся в точке \mathbf{x} , т. е. в состоянии, описываемом функцией $\psi^\dagger(\mathbf{x})\Phi_{\text{вак}}$.

В заключение поучительно заметить, что именно введение в рассмотрение *полевых* операторов позволяет объяснить смысл термина *вторичное квантование*. Полевые операторы можно рассматривать как описывающие *волны материи*, квантами которых являются электроны, подобно тому, как фотоны являются квантами электромагнитных волн. Это *квантование волн материи* называется *вторичным квантованием*, ибо квантование движения индивидуальных электронов и переход от них к волнам материи называется *первичным квантованием*. Мы не настаиваем, однако, на этой концепции, поскольку она совсем не понадобится нам в последующих главах данной книги, к тому же подробное описание ее здесь было бы излишним.

¹⁾ Эта постоянная, как всем известно, бесконечна; такая несуразность возникает вследствие того, что функция $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1)$ не нормируема, поэтому интеграл

$$\int |\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 = \delta(0)$$

равен бесконечности.

Примечание переводчика

ТЕХНИКА СПАРИВАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К РАСЧЕТУ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАМИЛЬТОНИАНА

Расчет матричных элементов, рассматриваемых в гл. 2, а также еще более сложных матричных элементов легче проводить, используя специально развитую для работы с операторами рождения и уничтожения особую технику — *технику спариваний*. Она позволяет такие расчеты проводить быстро, не задумываясь. Ниже мы сначала объясним, как пользоваться этой техникой, затем приведем оправдывающие эту технику рассуждения и, наконец, проиллюстрируем применение техники спаривания на некоторых примерах, взятых из гл. 2.

1. Начнем с рассмотрения простого примера. Предположим, что нам дана однодетерминантная функция Φ_a , числа заполнения которой равны n_i , и пусть нам требуется рассчитать, скажем, следующее среднее:

$$\langle \Phi_a | c_r c_s^\dagger c_p c_q c_m^\dagger c_n^\dagger | \Phi_a \rangle.$$

Покажем, как использовать технику спариваний при расчете этого среднего.

Прежде всего мы должны составить для среднего от данного произведения шести операторов рождения и уничтожения все возможные так называемые «системы спариваний» (всего таких систем спариваний 6 в нашем случае).

Это означает, что мы должны всеми возможными способами спарить друг с другом «элементарными спариваниями» операторы рождения и уничтожения, стоящие под знаком среднего, причем в каждой рассматриваемой системе спариваний мы должны *каждый* оператор рождения спарить, т. е. соединить скобкой, с каким-нибудь оператором уничтожения и, наоборот, *каждый* оператор уничтожения спарить, или соединить скобкой, с каким-нибудь оператором рождения. Так, мы приходим к необходимости рассмотреть для нашего среднего от произведения шести операторов следующие шесть так называемых «средних со спариваниями»:

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger} \overbrace{c_p c_q c_m^\dagger c_n^\dagger} | \Phi_a \rangle,$$

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger} \overbrace{c_p c_q c_m^\dagger} c_n^\dagger | \Phi_a \rangle,$$

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger c_p} \overbrace{c_q c_m^\dagger} c_n^\dagger | \Phi_a \rangle,$$

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger c_p c_q} \overbrace{c_m^\dagger} c_n^\dagger | \Phi_a \rangle,$$

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger c_p c_q c_m^\dagger} c_n^\dagger | \Phi_a \rangle.$$

$$\langle \Phi_a | \overbrace{c_r c_s^\dagger c_p} \overbrace{c_q c_m^\dagger} c_n^\dagger | \Phi_a \rangle.$$

Вычисляемое среднее от произведения шести операторов рождения и уничтожения, согласно описываемой технике спариваний, равно сумме шести вкладов, каждый из которых происходит от одного из вышеприведенных средних со спариваниями. Нам нужно теперь пояснить, как вычисляется каждый такой вклад.

Рассмотрим для этого, например, первое среднее со спариваниями. В нем имеются три спаренных друг с другом операторов рождения и уничтожения (это операторы c_r и c_s^+ , c_p и c_n^+ , c_q и c_m^+). Для того чтобы установить, чему равен вклад от среднего с данной системой спариваний, мы должны каждую из этих пар операторов, как говорят, «выпутать» из-под знака данного среднего со спариваниями, или попросту вынести из-под знака среднего эту пару спаренных операторов. Например, выпутывая из-под знака рассматриваемого среднего со спариваниями пару спаренных операторов c_r и c_s^+ , мы получаем вместо этого среднего со спариваниями следующее произведение:

$$\langle \varphi_\alpha | \overline{c_r^+ c_s^+} | \varphi_\alpha \rangle \langle \varphi_\alpha | \overline{c_p^+ c_q^+ c_m^+ c_n^+} | \varphi_\alpha \rangle,$$

выпутывая затем из оставшегося (второго в этом произведении) среднего со спариваниями пару операторов c_p и c_n^+ , мы получаем окончательное произведение, которое дает вклад от рассматриваемого среднего со спариваниями:

$$\langle \varphi_\alpha | \overline{c_r^+ c_s^+} | \varphi_\alpha \rangle \langle \varphi_\alpha | \overline{c_p^+ c_n^+} | \varphi_\alpha \rangle \langle \varphi_\alpha | \overline{c_q^+ c_m^+} | \varphi_\alpha \rangle$$

При выпутывании какой-либо пары спаренных операторов рождения и уничтожения из-под знака среднего со спариваниями нам приходится переносить их на другие места, т. е. переставлять по нескольку раз эти операторы с другими операторами рождения и уничтожения, стоящими под знаком среднего. При этом при каждой перестановке какого-либо одного из спаренных двух операторов рождения и уничтожения с оператором, стоящим рядом с ним, мы должны считать, что переставляемые операторы как бы строго антикоммутируют друг с другом, даже в том случае, когда они имеют одинаковые индексы. При каждой такой перестановке перед рассматриваемым средним со спариваниями появляется знаковый множитель (-1) . При перенесении оператора рождения или уничтожения через два рядом стоящих с ним оператора (т. е. при перестановке этого оператора с соответствующими двумя операторами) появляются два знаковых множителя (-1) , которые в произведении дают $(-1)(-1) = 1$, так что среднее не нужно ни на что умножать, и т. д.

При выпутывании первой пары спаренных операторов c_r и c_s^+ из-под знака рассматриваемого среднего нам не нужно было их ни с чем переставлять, поэтому получился знак плюс перед средним; при выпутывании второй пары спаренных операторов, c_p и c_n^+ , нам пришлось оператор c_n^+ переставить с операторами c_m^+ и c_q , т. е. переставлять его с двумя другими операторами, а поэтому знак перед средним со спариваниями снова оказался плюсом.

Важно отметить, что мы должны отдельные пары спаренных друг с другом операторов рождения и уничтожения выпутывать из-под знака среднего так, чтобы взаимное расположение этих двух спаренных операторов не нарушалось.

Если мы при выпутывании из-под знака среднего с данной системой спариваний отдельных пар спаренных операторов рождения и уничтожения не будем нарушать порядка их следования друг за другом в каждой такой вы-

путываемой паре то общий получающийся знак перед средним после выпутывания всех отдельных пар операторов можно определить, пользуясь следующим простым правилом

Нужно взять исходное среднее с данной системой спариваний и посмотреть, четное или нечетное число раз пересекаются между собой скобки элементарных спариваний данной системы. Если это число четное, то нам не надо менять знака перед средним, если число нечетное, то знак надо изменить на противоположный

Например, согласно данному правилу, для первого, третьего и шестого приведенных выше средних со спариваниями для рассматриваемого среднего от произведения шести операторов не надо менять знака; напротив, для второго, четвертого и пятого знак нужно изменить.

Итак, для рассматриваемого среднего со спариваниями получаем

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_\alpha | \overline{c_r c_s^\dagger} \overline{c_p c_q^\dagger} \overline{c_m c_n^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle = \\ & = \langle \Phi_\alpha | \overline{c_r c_s^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \overline{c_p c_q^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \overline{c_m c_n^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle. \end{aligned}$$

Для того чтобы окончательно определить, чему же равен вклад от рассматриваемого среднего со спариваниями, нам нужно теперь объяснить, как вычислять множители, стоящие в правой части выписанной формулы. Мы должны положить

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\alpha | \overline{c_i c_j^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle &= \delta_{ij} (1 - n_i), \\ \langle \Phi_\alpha | \overline{c_j^\dagger c_i} | \Phi_\alpha \rangle &= \delta_{ij} n_i, \end{aligned}$$

где δ_{ij} — обычный символ Кронекера и n_i — числа заполнения состояния Φ_α . [Конечно, неважно, что писать n_i или n_j , $(1 - n_i)$ или $(1 - n_j)$, так как эти множители сопровождаются δ -символом δ_{ij} .]

Окончательно рассматриваемое нами первое среднее со спариваниями вносит в исходное среднее следующий вклад:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_\alpha | \overline{c_r c_s^\dagger} \overline{c_p c_q^\dagger} \overline{c_m c_n^\dagger} | \Phi_\alpha \rangle = \\ & = (1 - n_r) \delta_{rs} (1 - n_p) \delta_{pn} (1 - n_q) \delta_{qm}. \end{aligned}$$

Подобным образом составляются вклады от остальных пяти вышеприведенных средних со спариваниями, и мы получаем следующий окончательный результат для рассматриваемого среднего:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_\alpha | c_r c_s^\dagger c_p c_q^\dagger c_m c_n^\dagger | \Phi_\alpha \rangle = \\ & = (1 - n_r) \delta_{rs} (1 - n_p) \delta_{pn} (1 - n_q) \delta_{qm} - \\ & - (1 - n_r) \delta_{rs} (1 - n_p) \delta_{pm} (1 - n_q) \delta_{qn} + \\ & + (1 - n_r) \delta_{rn} n_s \delta_{sp} (1 - n_q) \delta_{qm} - (1 - n_r) \delta_{rm} n_s \delta_{sp} (1 - n_q) \delta_{qn} - \\ & - (1 - n_r) \delta_{rn} n_s \delta_{sq} (1 - n_p) \delta_{pm} + (1 - n_r) \delta_{rm} n_s \delta_{sq} (1 - n_p) \delta_{pn}. \end{aligned}$$

2. Объяснив, как пользоваться техникой спариваний, мы приступим к доказательству, что она действительно позволяет получать правильные результаты.

Рассмотрим произвольное среднее по состоянию Φ_α с набором чисел заполнения n_i , берущихся от произвольного произведения каких-то нескольких

операторов рождения и уничтожения, т е операторов c_j^\dagger и c_i и т д, с индексами j , i и т д Подчеркнем, что функция Φ_a является однодетерминантной, т е описывает одновременно собственное состояние набора коммунтирующих между собой операторов чисел заполнения, т е операторов $n_i = c_i^\dagger c_i$.

Прежде всего будем рассчитывать это среднее непосредственно Сразу же отметим, что среднее от произведения операторов рождения и уничтожения, которые имеют какие то совпадающие друг с другом, но различные в отдельных группах индексы, можно рассчитывать независимо для каждой группы операторов, стоящих в произведении и обладающих одинаковыми индексами.

Так как операторы рождения и уничтожения с различными индексами точно антикоммутируют между собой, то в рассматриваемом произведении мы можем переставить имеющиеся отдельные операторы рождения и уничтожения с таким расчетом, чтобы собрать вместе в отдельные группы и поставить рядом друг с другом все операторы с одним и тем же индексом, мы можем это сделать, переставляя всякий раз между собой только такие рядом стоящие операторы рождения или уничтожения, которые имеют обязательно различные индексы, т е при этом операторы (рождения и уничтожения) с одинаковыми индексами мы никогда не будем переставлять между собой При таких перестановках нам надо только учитывать знаки, возникающие от перестановок отдельных антикоммутирующих друг с другом операторов

После такого преобразования исходного произведения операторов (рождения и уничтожения) к виду произведения, которое состоит из произведений отдельных групп операторов, обладающих одним и тем же индексом, мы можем операцию среднего применить к произведению в каждой такой отдельной группе операторов; при этом исходное среднее получится путем умножения нескольких других средних специального вида — таких средних, каждое из которых берется от произведения операторов (рождения и уничтожения), имеющих один и тот же индекс Таким образом, нам необходимо только уметь вычислять эти последние средние

Применим технику спариваний к среднему от исходного произведения операторов (рождения и уничтожения) В силу наличия δ -символов Кронекера во вкладах от отдельных пар спаренных друг с другом операторов:

$$\langle \overline{c_i^\dagger c_j} \rangle = n_i \delta_{ij}, \quad \langle \overline{c_j^\dagger c_i^\dagger} \rangle = (1 - n_i) \delta_{ij}$$

мы видим, что вклад от какой-либо системы спариваний операторов (рождения и уничтожения), стоящих в этом произведении, будет ненулевым только в том случае, когда отдельные элементарные спаривания будут производиться только между операторами рождения и уничтожения, обладающими одинаковыми индексами, т е когда не будет производиться элементарных спариваний операторов рождения и уничтожения с разными индексами

Итак, также и по технике спариваний рассматриваемое среднее равно произведению средних от соответствующих произведений операторов рождения и уничтожения, обладающих одним и тем же индексом

При этом, правда, необходимо посмотреть, какой будет общий знак, который надо ставить перед получаемым произведением средних; но, как легко видеть, этот знак и при непосредственном расчете, и при расчете по технике спариваний один и тот же.

Рассмотрим теперь среднее от произведения нескольких операторов рождения и уничтожения, имеющих один и тот же индекс, и постараемся его рассчитать непосредственно Конечно, чтобы такое среднее было отличным от нуля, необходимо иметь одинаковое число операторов рождения и уничтожения, но, разумеется, порядок этих операторов в произведении может быть произвольным,

Теперь об этом порядке. Если в каком-либо среднем от произведения операторов рождения и уничтожения с одним и тем же индексом стоят где-то рядом два (или больше) оператора рождения или два (или больше) оператора уничтожения, то такое среднее равняется нулю, так как

$$c_i c_i = 0, \quad c_i^\dagger c_i^\dagger = 0;$$

это непосредственное следствие антикоммутирующих соотношений для операторов рождения и уничтожения.

При раскрытии рассматриваемого среднего по технике спариваний мы также с необходимостью получим в результате нуль, так как все отдельные системы спариваний, которые нужно рассматривать при расчете такого среднего, распадаются на пары, специальным образом сопряженные друг с другом, которые дают равные по абсолютной величине, но противоположные по знаку вклады. В каждую пару входят две такие системы спариваний, в которых все операторы рождения и уничтожения спариваются совершенно одинаково, кроме четырех операторов, а именно наших двух стоящих рядом операторов уничтожения $c_i c_i$ или операторов рождения $c_i^\dagger c_i^\dagger$ и других двух операторов, которые должны спариваться с ними, причём в первой и второй рассматриваемых системах спариваний оба оператора $c_i c_i$ или оба оператора $c_i^\dagger c_i^\dagger$ просто меняются ролями.

Таким образом, рассматриваемые средние от таких произведений нескольких операторов рождения и уничтожения, обладающих одним и тем же индексом, но в которых два (или больше) оператора рождения или два (или больше) оператора уничтожения стоят рядом, тоже равны нулю.

Нам необходимо, следовательно рассмотреть теперь только средние от таких произведений операторов рождения и уничтожения, имеющих одинаковые индексы, в которых отдельные операторы рождения и уничтожения чередуются, т. е. это всего-навсего два следующих средних:

$$\langle c_i^\dagger c_i c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i \rangle \quad \text{и} \quad \langle c_i c_i^\dagger c_i c_i^\dagger \dots c_i c_i^\dagger \rangle.$$

Будем предполагать, что имеется по k пар операторов рождения и уничтожения, стоящих под знаком каждого среднего (всего в каждом из обоих произведений под знаком каждого среднего стоит по $2k$ операторов).

Приведенные средние легко вычислить непосредственно, и мы легко убеждаемся, что для них имеют место формулы:

$$\langle c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i \rangle = n_i^k \quad \text{и} \quad \langle c_i c_i^\dagger \dots c_i c_i^\dagger \rangle = (1 - n_i)^k,$$

где $n_i = 0, 1$ в зависимости от того, является ли одноэлектронное состояние i в однодетерминантном состоянии Φ_a пустым или занятым.

Теперь посмотрим, что дает техника спариваний для рассматриваемых средних. При этом нам придется отдельно рассмотреть два случая: $n_i = 0$ и $n_i = 1$. Эти случаи совершенно аналогичны, и поэтому мы подробно рассмотрим только случай $n_i = 0$.

Пусть $n_i = 0$, тогда из приведенных формул имеем

$$\langle c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i \rangle = 0 \quad \text{и} \quad \langle c_i c_i^\dagger \dots c_i c_i^\dagger \rangle = 1.$$

По технике спариваний вклад от указанных средних надо вычислять следующим образом. Так как $n_i = 0$, то при составлении отдельных систем спариваний для каждого из приведенных средних, дающих ненулевые вклады, мы должны в каждом элементарном спаривании оператор рождения спаривать только с таким оператором уничтожения, который расположен слева (а не справа) от него. В противном случае система спариваний будет вносить нулевой вклад в рассматриваемое среднее. Для первого из приведенных сред-

них нельзя придумать ни одной системы спариваний вышеуказанного типа, дающей ненулевой вклад; следовательно, имеем

$$\langle c_i^\dagger c_i \dots c_i^\dagger c_i \rangle = 0.$$

Для второго среднего, напротив, можно придумать (притом единственную) систему спариваний, дающую ненулевой вклад. Эта система спариваний следующая:

$$\langle \overline{c_i^\dagger c_i^\dagger} \overline{c_i c_i} \dots \overline{c_i c_i^\dagger} \rangle = 1;$$

вклад от нее равен $(1 - n_i)^k = 1$, ибо $n_i = 0$.

Этим заканчивается доказательство того, что техника спариваний действительно верная, т. е. что она всегда приводит к правильным результатам.

3. Две функции Φ_a и Φ_b N -электронной системы, между которыми в гл. 2 вычислялись матричные элементы операторов H_0 и H' , можно представить как результат последовательного действия N операторов рождения на вакуумное состояние $\Phi_{\text{вак}}$; таким образом, имеем формулы

$$\Phi_a = c_{a_1}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger \Phi_{\text{вак}},$$

$$\Phi_b = c_{b_1}^\dagger \dots c_{b_N}^\dagger \Phi_{\text{вак}},$$

причем здесь мы предполагаем, что $a_1 < \dots < a_N$ и $b_1 < \dots < b_N$.

Как отмечается в гл. 2, можно рассмотреть несколько частных случаев.

1. Состояния Φ_b и Φ_a совсем не различаются, т. е. $\Phi_b = \Phi_a$, следовательно, $b_j = a_j$ при всех j .

2. Состояние Φ_b отличается от состояния Φ_a только одной одноэлектронной функцией; пусть $b_j = a_j$ при всех $j \neq k$, но $b_k \neq a_k$; кроме того, предположим, что числа a_k и b_k таковы, что $a_{k-1} < a_k$, $b_k < a_{k+1}$. Следовательно,

$$\Phi_b = c_{b_k}^\dagger c_{a_k} \Phi_a.$$

3. Состояние Φ_b отличается от состояния Φ_a только двумя одноэлектронными функциями; пусть $b_j = a_j$ при всех $j \neq k, l$, но $b_k \neq a_k$, $b_l \neq a_l$ (кроме того, предположим, что $b_k \neq a_l$, $b_l \neq a_k$); далее предположим, что числа a_k, a_l, b_k, b_l таковы, что $a_{k-1} < a_k$, $b_k < a_{k+1}$, $a_{l-1} < a_l$, $b_l < a_{l+1}$. Следовательно,

$$\Phi_b = c_{b_k}^\dagger c_{a_k} c_{b_l}^\dagger c_{a_l} \Phi_a.$$

4. Состояние Φ_b отличается от состояния Φ_a более чем на две одноэлектронные функции.

Рассмотрим, например, как рассчитывать с помощью техники спариваний матричные элементы оператора H' между состояниями Φ_a и Φ_b в случае 3, при этом ради краткости обозначений положим $b_k = r$, $a_k = p$, $b_l = s$, $a_l = q$. Имеем

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \langle \Phi_b | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle,$$

причем

$$\langle \Phi_b | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_a | c_q^\dagger c_s^\dagger c_r c_p c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle.$$

Следовательно, нам надо рассчитать среднее по состоянию Φ_a , характеризующему числами заполнения n_i , от произведения восьми операторов рождения и уничтожения.

Так как $q \neq s$, r и $p \neq s, r$, то мы не можем спаривать операторы c_q^\dagger , c_p^\dagger с операторами c_s , c_r (иначе получится нулевой результат); мы обязательно должны спаривать операторы рождения c_q^\dagger , c_p^\dagger с операторами уничтожения c_i , c_k и операторы уничтожения c_s , c_r с операторами рождения c_i^\dagger , c_j^\dagger . Применяя технику спариваний, таким образом, мы имеем

$$\langle \Phi_a | c_q^\dagger c_s c_p^\dagger c_r c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle = \\ = (1 - T_{i \rightleftharpoons j})(1 - T_{l \rightleftharpoons k}) \langle \Phi_a | \overbrace{c_q^\dagger c_s c_p^\dagger c_r c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k} | \Phi_a \rangle;$$

в этом соотношении оператор $T_{i \rightleftharpoons j}$ переставляет индексы i и j , а оператор $T_{l \rightleftharpoons k}$ переставляет друг с другом индексы k и l . Скобки спариваний над средним пересекаются нечетное число раз, и поэтому надо ставить знак минус. Таким образом, для среднего с указанной системой спариваний мы имеем результат

$$- n_q \delta_{qk} n_p \delta_{pl} (1 - n_s) \delta_{sj} (1 - n_r) \delta_{ri},$$

причем надо учесть, что $n_p = n_q = 1$ и что $n_s = n_r = 0$. Так что окончательно имеем

$$\langle \Phi_a | c_q^\dagger c_s c_p^\dagger c_r c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle = - (1 - T_{i \rightleftharpoons j})(1 - T_{l \rightleftharpoons k}) \delta_{qk} \delta_{pl} \delta_{sj} \delta_{ri}.$$

Для рассматриваемого матричного элемента окончательно получаем

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \\ = - \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle (1 - T_{i \rightleftharpoons j})(1 - T_{k \rightleftharpoons l}) \delta_{qk} \delta_{pl} \delta_{sj} \delta_{ri} = \\ = - \sum_{i, j, k, l} [\langle ij | v | kl \rangle - \langle ji | v | lk \rangle] \delta_{qk} \delta_{pl} \delta_{sj} \delta_{ri} = \langle sr | v | qp \rangle - \langle rs | v | qp \rangle.$$

Это в точности формула (2.114) из основного текста книги (для преобразования этой формулы к виду формулы (2.114) необходимо использовать свойство симметрии $\langle ij | v | kl \rangle = \langle ji | v | lk \rangle$). Как видим, с помощью техники спариваний она получается очень просто.

Рассмотрим еще один пример и покажем, как с помощью техники спариваний легко можно рассчитать матричные элементы оператора H' между состояниями Φ_a и Φ_b в случае 2; при этом опять ради краткости обозначений положим $b_k = q$, $a_k = p$. Очевидно, что $q \neq p$ и что $n_p = 1$, $n_q = 0$.

Тогда имеем

$$\langle \Phi_b | H' | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \langle \Phi_b | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle$$

причем

$$\langle \Phi_b | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_a | c_p^\dagger c_q c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle.$$

Рассчитаем получающееся здесь среднее по технике спариваний. Так как $p \neq q$, то мы не можем спаривать друг с другом c_p^\dagger и c_q , иначе получается

нуль. Следовательно, мы должны спаривать оператор c_p^\dagger с одним из операторов c_l или c_k , а оператор c_q с одним из операторов c_i^\dagger или c_j^\dagger . Мы приходим, таким образом, к следующему соотношению:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_a | c_p^\dagger c_q c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_a \rangle &= \\ &= (1 - T_{i \neq j})(1 - T_{k \neq l}) \langle \Phi_a | \overbrace{c_p^\dagger c_q c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k} | \Phi_a \rangle = \\ &= (1 - T_{i \neq j})(1 - T_{k \neq l}) n_p \delta_{pk} (1 - n_q) \delta_{qi} n_j \delta_{lj} = \\ &= (1 - T_{i \neq j})(1 - T_{k \neq l}) n_j \delta_{pk} \delta_{qi} \delta_{lj}, \end{aligned}$$

так как $n_p = 1$, $n_q = 0$ Для рассчитываемого матричного элемента окончательно получаем

$$\begin{aligned} \langle \Phi_b | H' | \Phi_b \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle (1 - T_{i \neq j})(1 - T_{k \neq l}) n_j \delta_{pk} \delta_{qi} \delta_{lj} = \\ &= \sum_{i, j, k, l} [\langle ij | v | kl \rangle - \langle jt | v | kl \rangle] n_j \delta_{pk} \delta_{qi} \delta_{lj} = \sum_j [\langle qj | v | pj \rangle - \langle jq | v | pj \rangle] n_j. \end{aligned}$$

Это в точности формула (2.104) из основного текста книги. Как видим снова, с помощью техники спариваний эта сложная формула выводится очень просто.

МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА
И СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

§ 1. Метод Хартри — Фока

Как было показано в гл. 1, когда электроны не взаимодействуют друг с другом и полный гамильтониан многоэлектронной системы имеет вид

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right], \quad (3.1)$$

уравнение Шредингера

$$H_0 \Psi = E \Psi \quad (3.2)$$

допускает разделение переменных. Его собственные функции — это однодетерминантные функции N -го порядка, составленные из одноэлектронных функций, орбитальные функции которых являются собственными функциями уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = \varepsilon \psi. \quad (3.3)$$

Однако электроны взаимодействуют, и поэтому полный гамильтониан многоэлектронной системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3.4)$$

а уравнение Шредингера

$$H \Psi = E \Psi \quad (3.5)$$

не допускает разделения переменных. Следовательно, сказанное выше относительно собственных функций уравнения Шредингера (3.2) теперь для уравнения (3.5) не справедливо. И тем не менее, как это уже неоднократно отмечалось, мы можем представить собственные функции уравнения Шредингера (3.5) в виде бесконечных сумм однодетерминантных функций уравнения (3.2).

Это вполне разумно сделать, когда гамильтониан взаимодействия в (3.4) можно рассматривать как малое возмущение, а H_0 — в роли гамильтониана невозмущенной системы. Отметим, однако, что так поступать, разумеется, вовсе не обязательно. Собственные функции уравнения (3.5) можно представить также и в виде бесконечных сумм однодетерминантных функций, построенных вообще с помощью *любого* набора ортонормированных одноэлектронных функций, не обязательно таких, орбитальные функции которых удовлетворяют уравнению (3.3); действительно, на практике часто оказывается удобным брать в качестве исходного другие наборы одноэлектронных функций.

Поскольку с единственной однодетерминантной функцией, несомненно, проще работать, чем с бесконечной суммой однодетерминантных функций, весьма привлекательна идея аппроксимировать волновую функцию основного состояния системы взаимодействующих электронов одной-единственной однодетерминантной функцией (нас в этой книге главным образом интересует основное состояние и его энергия). Наша задача тогда — подобрать одноэлектронные функции так, чтобы однодетерминантная функция давала наилучшее приближение к энергии. При этом можно использовать обычный *квантовомеханический вариационный принцип*, согласно которому наилучшие одноэлектронные функции — это функции, минимизирующие соответствующие выражения для энергии.

Перепишем теперь исходный гамильтониан в следующем виде:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i) \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i) \right], \quad (3.6)$$

или, если воспользоваться введенными ранее обозначениями¹⁾, в виде:

$$H = \sum_{i=1}^N [f(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i)] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i) \right], \quad (3.7)$$

где второе слагаемое (в квадратных скобках) мы должны рассматривать как новое взаимодействие. Возьмем теперь в каче-

¹⁾ Правда, выше, чтобы подчеркнуть, что формулы справедливы и для одно- и двухэлектронных операторов, которые могут нетривиальным образом действовать на спинные переменные, мы ввели обозначение $f(\mathbf{x}_i)$, $v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$; здесь же мы имеем дело с гамильтонианом, который фактически не действует на спинные переменные, поэтому прибегаем к более простой записи: $f(\mathbf{r}_i)$, $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

стве приближенной функции основного состояния однодетерминантную функцию, составленную из N одноэлектронных функций, орбитальные функции которых являются собственными функциями уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}); \quad (3.8)$$

здесь оператор F выбирается так, чтобы он *минимизировал* соответствующее выражение для полной энергии многоэлектронной системы, т. е. N одноэлектронных функций надо выбрать так, чтобы они соответствовали самым нижним $1/2N$ собственным значениям уравнения (3.8) (строго говоря, надо рассматривать не собственные значения, а $1/2N$ нижних собственных функций, поскольку может быть вырождение), причем каждой из этих $1/2N$ собственных функций уравнения (3.8) нужно сопоставить по две одноэлектронных функции с противоположными спинами¹⁾. Обозначим эти N одноэлектронных функций через $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$.

Построенную нами однодетерминантную функцию можно рассматривать как невозмущенную волновую функцию основного состояния, если второе слагаемое (в квадратных скобках) считать возмущением. Волновые функции возбужденных невозмущенных состояний — это тоже однодетерминантные функции N -го порядка, содержащие N одноэлектронных функций, из которых одна или более функций ϕ_i соответствуют собственным функциям уравнения (3.8) с собственными значениями $\varepsilon_i > \varepsilon_{N/2}$.

Покажем теперь, что *наилучшим выбором оператора F в смысле вариационного принципа будет такой, при котором этот оператор удовлетворяет условию*

$$\langle q | F | p \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | v | ip \rangle - \langle qi | v | ip \rangle]. \quad (3.9)$$

Пусть Φ_0 — волновая функция невозмущенного основного состояния, описанная выше, и пусть Φ_q — волновая функция, отличающаяся от Φ_0 только тем, что одноэлектронная функция ϕ_p ($p \leq N$) в Φ_0 заменена на одноэлектронную функцию ϕ_q ($q > N$); другими словами, пусть Φ_q представляет собой такое невозмущенное состояние системы, в котором один электрон переведен из состояния ϕ_p в состояние ϕ_q . Предположим также

¹⁾ Иначе говоря, чтобы получить эти N одноэлектронных функций, надо умножить каждую из орбитальных функций, являющихся собственными функциями [уравнение (3.8)], на обе спиновые функции. — *Прим. перев.*

ради простоты, что ϕ_q занимает в точности то же положение в Φ_q , что и ϕ_p занимало в Φ_0 ¹⁾.

Прежде всего покажем, что матричный элемент оператора H [см. (3.7)], взятый между волновыми функциями Φ_q и Φ_0 , обращается в нуль, если F удовлетворяет условию (3.9). Согласно формуле (2.88) [или (1.43)],

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N [f(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i)] | \Phi_0 \rangle = \langle q | f + F | p \rangle = 0, \quad (3.10)$$

поскольку $q \neq p$, а ϕ_q и ϕ_p — собственные функции оператора $f + F$ (т. е. оператор $f + F$ диагонален в представлении взятых одноэлектронных функций). Кроме того, согласно формуле (2.104) [см. (1.50)],

$$\langle \Phi_q | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | v | ip \rangle - \langle qi | v | ip \rangle]; \quad (3.11)$$

в то же время, согласно формулам (2.88) и (3.9), имеем

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i) | \Phi_0 \rangle = \langle q | F | p \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | v | ip \rangle - \langle qi | v | ip \rangle]. \quad (3.12)$$

Таким образом, матричный элемент второго слагаемого в (3.7) в квадратных скобках тоже обращается в нуль, т. е. окончательно получаем

$$\langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (3.13)$$

Следует отметить, что поскольку функции ϕ_i суть собственные функции оператора $f + F$, то, для того чтобы оператор F удовлетворял условию (3.9), необходимо и достаточно, чтобы имела место формула (3.13). Важно подчеркнуть, что наш полный гамильтониан, конечно, остается неизменным, когда мы по-разному выбираем оператор F ; при разном выборе оператора F получаются, разумеется, разные одноэлектронные функции ϕ_i .

Таким образом, мы показали, что требование, чтобы оператор F удовлетворял условию (3.9), ведет к требованию обращения в нуль матричных элементов гамильтониана, берущихся между однопредетерминантной функцией основного состояния и однопредетерминантными функциями, которые отличаются от нее только одной одноэлектронной функцией, и наоборот. Покажем

¹⁾ Волновую функцию Φ_q можно записать тогда в виде $\Phi_q = c_q^\dagger c_p \Phi_0$.

теперь, что оператор F , который удовлетворяет условию (3.9), дает наилучшую однодетерминантную функцию основного состояния в смысле вариационного принципа.

Иначе говоря, мы хотим теперь найти такие одноэлектронные функции, которые минимизируют следующее выражение для энергии:

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}. \quad (3.14)$$

Следовательно, если какая-то одна из найденных таким образом одноэлектронных функций немного изменится, то рассматриваемое значение энергии должно обязательно возрасти.

Предположим, что мы изменили одну из наших одноэлектронных функций, скажем ϕ_p , входящую в Φ_0 , прибавив к ней $\eta\phi_q$ ($q > N$), где η — действительный параметр, т. е., другими словами, подставим в (3.14) вместо функции Φ_0 функцию $\Phi_0 + \eta\Phi_q^1$, тогда E станет некоторой функцией от η :

$$\begin{aligned} E(\eta) &= \frac{\langle \Phi_0 + \eta\Phi_q | H | \Phi_0 + \eta\Phi_q \rangle}{\langle \Phi_0 + \eta\Phi_q | \Phi_0 + \eta\Phi_q \rangle} = \\ &= \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \eta \langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle + \eta \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle + \eta^2 \langle \Phi_q | H | \Phi_q \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle + \eta \langle \Phi_0 | \Phi_q \rangle + \eta \langle \Phi_q | \Phi_0 \rangle + \eta^2 \langle \Phi_q | \Phi_q \rangle} = \\ &= [\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \eta \{ \langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle + \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle + \\ &\quad + \eta^2 \langle \Phi_q | H | \Phi_q \rangle \} (1 + \eta^2)^{-1}]. \quad (3.15) \end{aligned}$$

¹⁾ В наших прежних обозначениях

$$\begin{aligned} &\left| \begin{array}{ccc} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_p(x_1) + \eta\phi_q(x_1) & \dots & \phi_p(x_N) + \eta\phi_q(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{array} \right| = \\ &= \left| \begin{array}{ccc} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_p(x_1) & \dots & \phi_p(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{array} \right| + \eta \left| \begin{array}{ccc} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_q(x_1) & \dots & \phi_q(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{array} \right| = (N!)^{1/2} (\Phi_0 + \eta\Phi_q). \end{aligned}$$

Здесь при преобразованиях использован тот факт, что функции Φ_0 и Φ_q ортогональны друг другу (это будет, впрочем, установлено в следующем параграфе), а также что они нормированы. Дифференцируя $E(\eta)$ по η и полагая $\eta = 0$, мы получаем формулу

$$\left[\frac{dE(\eta)}{d\eta} \right]_{\eta=0} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle + \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle; \quad (3.16)$$

правая часть формулы (3.16), согласно (3.13), обращается в нуль¹⁾.

Следовательно, для наших взятых одноэлектронных функций мы имеем следующее условие минимизации:

$$\left[\frac{dE(\eta)}{d\eta} \right]_{\eta=0} = 0; \quad (3.17)$$

оно является необходимым условием того, чтобы эти функции действительно минимизировали²⁾ выражение (3.14) и, таким образом, являлись наилучшими одноэлектронными функциями в смысле обычного квантовомеханического вариационного принципа.

Процедура отыскания этих одноэлектронных функций, используемых для построения однопредетерминантной функции, приближающей волновую функцию основного состояния многоэлектронной системы, известна под названием *процедуры Фока*, или *метода Хартри — Фока*.

§ 2. Одноэлектронное хартри-фоковское уравнение

Для того чтобы найти явный вид хартри-фоковского уравнения (3.8), выпишем условие (3.9) тоже в явном

¹⁾ Поскольку H эрмитов оператор, то мы имеем, согласно (3.13), соотношение

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle = \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle^* = 0.$$

²⁾ Условие (3.17) означает в действительности лишь то, что функция $E(\eta)$ имеет стационарное значение при $\eta = 0$. Минимальность же этого значения следует из того факта, что выбранные для построения основного состояния Φ_0 функции ϕ_p соответствуют наименьшим собственным энергиям ϵ_p уравнения (3.8). Строго говоря, нужно было бы показать, что вторая производная $E(\eta)$ положительна при $\eta = 0$ (см. задачу 3.1).

виде:

$$\begin{aligned}
 \int \phi_q^*(\mathbf{x}) F(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= \\
 &= \sum_{i=1}^N \left[\iint \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \iint \phi_q^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right] = \\
 &= \sum_{i=1}^N \left[\int \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \left\{ \int |\phi_i(\mathbf{x}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{x}_1 \right\} \phi_p(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \left\{ \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{x}_1 \right\} \phi_i(\mathbf{x}_2) \right] d\mathbf{x}_2 = \\
 &= \int \phi_q^*(\mathbf{x}) \sum_{i=1}^N \left[\int |\phi_i(\mathbf{x}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 \right] d\mathbf{x}; \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

при записи второго равенства мы переставили переменные \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 в одном из интегралов, а при записи третьего равенства вместо \mathbf{x}_2 стали писать просто \mathbf{x} (это сделали на совершенно законном основании, поскольку значение определенного интеграла никак не зависит от того, как обозначать переменные интегрирования). Из формулы (3.18) сразу находим¹⁾

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^N \int |\phi_i(\mathbf{x}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1 - \\
 &\quad - \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_p(\mathbf{x}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}_1. \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

Вспоминая, что каждая функция ϕ_p есть произведение орбитальной функции ψ_p и спиновой функции, а также что интеграл по \mathbf{x} включает в себя сумму по обоим значениям спиновой переменной, можно сразу исключить из рассмотрения спин и на-

¹⁾ Строго говоря, формула (3.19) не следует из формулы (3.18), так как в (3.18) $\phi_q(\mathbf{x})$ не любая одноэлектронная функция, а только такая, для которой $q > N$, как это предполагалось выше. Для получения формулы (3.19) надо потребовать, чтобы условие (3.9) имело место для любой функции $\phi_q(\mathbf{x})$. — Прим. перев.

писать

$$F(\mathbf{r})\psi_p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 - \\ - \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1; \quad (3.20)$$

(спин i = спин p)

в этой формуле во втором слагаемом сумма берется только по тем функциям ψ_i ($i \leq N$), которые сопровождаются той же спиновой функцией, что и функция ψ_p , ибо интеграл во втором слагаемом в правой части (3.19) обращается в нуль, если ψ_i и ψ_p имеют различные спиновые функции.

Формулу (3.20) можно упростить еще больше для случая *неферромагнитной многоэлектронной системы*, у которой число электронов с одним направлением спина равно числу электронов с противоположным направлением спина. Мы можем тогда считать, что в однодетерминантной функции основного состояния набор функций ϕ_i ($i \leq N$) составлен из набора функций ψ_i ($i \leq 1/2 N$), повторенного *дважды*, т. е. функции ψ_i входят умноженными на противоположные спиновые функции, другими словами, набор функций ψ_i ($i \leq 1/2 N$) в точности совпадает с набором функций ψ_i ($1/2 N < i \leq N$). Формула (3.20) поэтому принимает вид

$$F(\mathbf{r})\psi_p(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 - \\ - \sum_{i=1}^{N/2} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1; \quad (3.21)$$

теперь уже не нужно требовать, чтобы спин i равнялся спину p , поскольку суммирование идет не по полным, а только по орбитальным функциям.

Запишем хартри-фоковское уравнение для функции ψ_p [см. уравнение (3.8)]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) \right] \psi_p(\mathbf{r}) = \varepsilon_p \psi_p(\mathbf{r}); \quad (3.22)$$

используя формулу (3.21), получаем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right] \psi_p(\mathbf{r}) - \\ - \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}) \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_p \psi_p(\mathbf{r}). \quad (3.23)$$

Имеется по одному такому уравнению для каждой из $1/2N$ различных функций ψ_p , входящих в однодетерминантную функцию основного состояния¹⁾. Так как в оператор $F(\mathbf{r})$ входят все эти функции, то мы видим, что систему $1/2N$ зацепленных уравнений нужно решать совместно проще всего методом итераций, которые следует вести до тех пор, пока не будет достигнут требуемый уровень самосогласования.

Последнее слагаемое в левой части (3.23) называется *обменным*. Если отбросить это слагаемое, то уравнение (3.23) превратится в *уравнение Хартри*, которое можно также получить непосредственно, если исходить из полной волновой функции, записанной в виде произведения одноэлектронных функций, а не в виде однодетерминантной функции. Потенциал Хартри (последнее слагаемое в квадратных скобках) — это просто потенциальная энергия электрона p , обусловленная его кулоновским взаимодействием с зарядовым облаком всех остальных электронов. Оператор $F(\mathbf{r})$ можно записать в виде

$$F(\mathbf{r}) = V_C(\mathbf{r}) + F_X(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

где V_C — потенциал Хартри, а F_X — *обменный оператор*, являющийся интегральным оператором, определяемым формулой

$$F_X(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}) \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1. \quad (3.25)$$

Как легко видеть, оператор V_C эрмитов, поскольку это просто кулонов потенциал, одинаковый для всех ψ_p ; убедиться в том, что оператор F_X тоже эрмитов, не так просто. Эрмитовость оператора F_X непосредственно должна следовать из эрмитовости операторов V_C и F . Оператор V_C очевидно эрмитов. Оператор F эрмитов, так как с использованием того обстоятельства, что v действительно, из (3.9) имеем

$$\begin{aligned} \langle q | F | p \rangle^* &= \sum_{i=1}^N [\langle iq | v | ip \rangle^* - \langle qi | v | ip \rangle^*] = \\ &= \sum_{i=1}^N [\langle ip | v | iq \rangle - \langle ip | v | qi \rangle] = \\ &= \sum_{i=1}^N [\langle ip | v | iq \rangle - \langle pi | v | iq \rangle] = \langle p | F | q \rangle, \end{aligned} \quad (3.26)$$

¹⁾ Мы можем погрешовать, чтобы уравнение (3.23) имело место вообще для всех функций ψ_p , даже для тех, для которых $p > N$ (правда, такие функции для построения однодетерминантной функции основного состояния нам сейчас не нужны). Это означает, что мы можем требовать, чтобы условие (3.9) выполнялось при всех p и q , а не только при $p \leq N$, $q > N$, как требовали до сих пор.

т. е. в точности условие эрмитовости¹⁾ оператора (см. приложение I). Таким образом, поскольку операторы F и V_c эрмитовы, оператор F_x , в силу (3.24), тоже эрмитов.

Это важный результат, так как из него следует, что в уравнении (3.22) оператор, стоящий в квадратных скобках и одинаковый для всех ψ_p , эрмитов, т. е. можно считать, что одноэлектронные функции ψ_p образуют полный ортогональный набор²⁾. В частности, в данном параграфе мы установили, что однопредетерминантные функции Φ_0 и Φ_q ортогональны друг другу, как предполагалось в предыдущем параграфе.

§ 3. Гамильтониан и хартри-фоковская энергия основного состояния

Если c_j^\dagger , c_j — операторы рождения и уничтожения хартри-фоковских функций ϕ_j , то, как это следует из результатов предыдущей гл. 2, гамильтониан (3.4) в представлении чисел заполнения можно записать в виде (2.117) или, используя формулу (3.7), в виде

$$H = \sum_{i,j} \langle i | f + F | j \rangle c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k - \sum_{i,j} \langle i | F | j \rangle c_i^\dagger c_j. \quad (3.27)$$

Однако функции ϕ_j (вернее их орбитальные функции) являются собственными функциями уравнения (3.22), т. е. уравнения

$$(f + F) \phi_j = \epsilon_j \phi_j; \quad (3.28)$$

иначе говоря, мы можем считать, что эти собственные функции образуют полную ортонормированную систему одноэлектронных функций [это фактически было уже использовано при выводе выражения (3.27) для H]. Следовательно,

$$\langle i | f + F | j \rangle = \epsilon_j \langle i | j \rangle = \epsilon_j \delta_{ij}. \quad (3.29)$$

¹⁾ Строго говоря, приведенное доказательство эрмитовости оператора F математически правильно только в том случае, когда ϕ_p и ϕ_q являются произвольными функциями или же произвольными функциями некоторого полного ортогонального набора функций. Они действительно такие, если оператор F эрмитов!

²⁾ Это обстоятельство не выступает столь явно в элементарном изложении хартри-фоковского метода, приведенном в гл. 6 в ВМ. Там обменный оператор появляется в виде оператора умножения, подобно потенциалу Хартри; в результате мы можем прийти к неверному заключению, что этот оператор не одинаков, когда он действует на разные ψ_p (в принятых здесь обозначениях).

Кроме того, из условия (3.9) имеем

$$\begin{aligned} \langle i | F | j \rangle &= \sum_{k=1}^N [\langle ki | v | kj \rangle - \langle ik | v | kj \rangle] = \\ &= \sum_k [\langle ki | v | kj \rangle - \langle ik | v | kj \rangle] n_k, \end{aligned} \quad (3.30)$$

где n_k — числа заполнения для функций ϕ_k , входящих в *однодетерминантную волновую функцию основного состояния* Φ_0 . Формулу (3.27), таким образом, можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \frac{1}{2} \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k - \\ &\quad - \sum_{i, j, k} [\langle ki | v | kj \rangle - \langle ik | v | kj \rangle] n_k c_i^\dagger c_j. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Для энергии основного состояния в приближении Хартри — Фока поэтому получаем

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle - \\ &\quad - \sum_{i, j, k} [\langle ki | v | kj \rangle - \langle ik | v | kj \rangle] \langle \Phi_0 | n_k c_i^\dagger c_j | \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (3.32)$$

где H' — второе слагаемое в правой части (3.31). Из формулы (2.95) находим

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i, j} n_i n_j [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^N [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Кроме того, очевидно, что

$$\langle \Phi_0 | n_k c_i^\dagger c_j | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} \delta_{ij} & \text{при } i, j, k \leq N, \\ 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

и последнее слагаемое в правой части формулы (3.32) можно переписать в виде

$$- \sum_{i, k=1}^N [\langle ki | v | ki \rangle - \langle ik | v | ki \rangle] = - \sum_{i, j=1}^N [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]. \quad (3.34)$$

Подставляя (3.33) и (3.34) в (3.32), окончательно находим

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^N [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]. \quad (3.35)$$

Выражение (3.35) можно преобразовать к другому виду, который иногда может оказаться более полезным. Из (3.28) непосредственно следует

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle + \langle i | F | i \rangle, \quad (3.36)$$

и поэтому из формулы (3.9) вытекает

$$\langle i | F | i \rangle = \sum_{j=1}^N [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]; \quad (3.37)$$

таким образом, формулу (3.35) можно также записать в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\varepsilon_i + \langle i | f | i \rangle]. \quad (3.38)$$

§ 4. Свободный электронный газ

Единственной реалистичной моделью многоэлектронной системы, для которой хартри-фоковское уравнение можно решить аналитически, является модель свободного электронного газа. Эта модель достаточно хорошо аппроксимирует систему валентных электронов в металле. Свободным электронным газом мы называем всякую систему электронов, движущихся в отсутствие каких бы то ни было внешних силовых полей, даже если эти электроны взаимодействуют друг с другом. При этом всегда предполагают, что в такой системе имеется однородное распределение размазанного в пространстве положительного заряда, плотность которого равна по величине, но противоположна по знаку средней плотности заряда электронов, так что система свободного электронного газа в целом всегда электрически нейтральна.

Будем считать, что имеется N электронов в кубическом ящике с длиной ребра L и объемом $\Omega = L^3$; кроме того, пусть в этом ящике распределен непрерывно и равномерно положительный заряд с плотностью Ne/Ω . Собственные функции уравнения Хартри — Фока для этой системы, удовлетворяющие периодическим граничным условиям на стенках ящика, являются функциями вида

$$\phi_{k\sigma}(x) = \psi_k(r) \chi_\sigma(\zeta), \quad (3.39)$$

где спиновая функция $\chi_\sigma(\zeta)$ равна $\alpha(\zeta)$ при $\sigma = 1/2$ и $\beta(\zeta)$ при $\sigma = -1/2$ ¹⁾; нормированные на единицу орбитальные функции ψ_k имеют вид

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik \cdot r), \quad (3.40)$$

¹⁾ Буквой σ обозначено спиновое квантовое число. — Прим. перев.

причем волновой вектор \mathbf{k} принимает следующие дискретные значения:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2 + n_3 \mathbf{e}_3), \quad (3.41)$$

здесь n_1, n_2, n_3 — целые числа (положительные, отрицательные или равные нулю), а $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ — единичные векторы, направленные вдоль взаимно ортогональных ребер куба.

Волновые векторы занятых одноэлектронных состояний в хартри-фоковской однодетерминантной функции, соответствующей основному состоянию, лежат внутри некоторой сферы в \mathbf{k} -пространстве, которую мы будем называть ферми-сферой; она имеет радиус k_F . Каждое орбитальное состояние внутри ферми-сферы занято двумя электронами с противоположными спинами. Сумма по различным орбитальным состояниям, входящим в однодетерминантную функцию основного состояния, сводится к сумме по всем векторам \mathbf{k} , лежащим внутри ферми-сферы. Хартри-фоковское уравнение (3.23) поэтому принимает следующий вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + 2 \sum_{\mathbf{k}'} \int |\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.42)$$

где

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|}.$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия электрона в точке \mathbf{r} , обусловленная наличием однородного фона положительного заряда; она в точности сокращается с потенциалом Хартри (последнее слагаемое в квадратных скобках), который характеризует потенциальную энергию электрона в точке \mathbf{r} , обусловленную наличием однородного распределения отрицательного заряда, плотность которого равна $-Ne/\Omega$; этот заряд создается всеми электронами; согласно формуле (3.40),

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1/\Omega \quad (3.43)$$

при любом \mathbf{k} .

Уравнение (3.42), таким образом, принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + F_X(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

где $F_X(\mathbf{r})$ — обменный оператор, определяемый формулой (3.25). Как показано в § 7.5 в ВМ, функции $\psi_{\mathbf{k}}$, задаваемые формулой

(3.40), являются самосогласованными собственными функциями уравнения (3.44), причем соответствующие собственные значения определяются формулой¹⁾

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right]. \quad (3.45)$$

Легко видеть, что функции ψ_k будут также и собственными функциями более простого уравнения Хартри [т. е. уравнения (3.44) без слагаемого $F_{\mathbf{x}}(\mathbf{r})$]; собственные значения в этом случае равны $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Поскольку нас интересует только полная энергия свободного электронного газа, а не распределение ее по отдельным электронам, то нам не понадобится формула (3.45); нам нужны будут одноэлектронные функции (3.39), так как они являются функциями базисного набора, из которых мы будем строить однодетерминантные волновые функции многоэлектронной системы.

Ортонормированность системы функций (3.39) легко проверить непосредственно. Действительно,

$$\begin{aligned} \int \phi_{k'\sigma'}^*(\mathbf{x}) \phi_{k\sigma}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= \sum_{\xi=\pm 1} \chi_{\sigma'}(\xi) \chi_{\sigma}(\xi) \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{\Omega} \int \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Гамильтониан рассматриваемого свободного электронного газа (используются обозначения гл. 1) имеет вид

$$H = H_0 + H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}},$$

здесь первое слагаемое — кинетическая энергия электронов, а второе — кулоновская энергия межэлектронного взаимодействия. В гамильтониан мы не включили члены, описывающие взаимодействие электронов с однородным распределением положительного заряда, а также не включили собственную энергию положительного заряда; эти члены компенсируют друг друга.

Обозначим посредством $c_{k\sigma}$ и $c_{k\sigma}^\dagger$ операторы уничтожения и рождения для состояния $\phi_{k\sigma}$, а также используем наши обыч-

¹⁾ См. примечание переводчика в конце этой главы. — *Прим. перев.*

ные обозначения

$$f(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (3.47)$$

и

$$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad (3.48)$$

тогда гамильтониан (в представлении чисел заполнения) будет даваться формулой (2.117):

$$H = \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1 | f | \mathbf{k}_2 \sigma_2 \rangle c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \\ \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}} \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1, \mathbf{k}_2 \sigma_2 | v | \mathbf{k}_3 \sigma_3, \mathbf{k}_4 \sigma_4 \rangle c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_4 \sigma_4} c_{\mathbf{k}_3 \sigma_3}, \quad (3.49)$$

здесь суммирование по \mathbf{k}_1 и т. д. ведется по всем возможным значениям (3.41) вектора \mathbf{k} , а суммирование по σ_1 и т. д. — каждое по обоим значениям спина $\pm 1/2$.

1. Оператор кинетической энергии

Формулу (3.49) можно несколько упростить, если рассчитать входящие в нее матричные элементы. Рассмотрим сначала оператор кинетической энергии. Мы имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1 | f | \mathbf{k}_2 \sigma_2 \rangle &= \int \phi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\zeta = \pm 1} \chi_{\sigma_1}(\zeta) \chi_{\sigma_2}(\zeta) \int \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m\Omega} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \int \exp(-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) \nabla^2 \exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m\Omega} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \int \exp[i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}; \quad (3.50) \end{aligned}$$

как видно из этой формулы, матричный элемент (3.50) равен нулю, если $\sigma_1 \neq \sigma_2$ или $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$; ненулевое значение матричного элемента равно $\hbar^2 k_2^2 / 2m$. Оператор кинетической энергии, таким образом, приобретает следующий простой вид:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k} \sigma}, \quad (3.51)$$

где $c_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k} \sigma}$ — оператор числа электронов, заполняющих состояние $\phi_{\mathbf{k} \sigma}$.

2. Оператор взаимодействия

Матричный элемент оператора H' можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \langle k_1\sigma_1, k_2\sigma_2 | v | k_3\sigma_3, k_4\sigma_4 \rangle &= \\
 &= \iint \phi_{k_1\sigma_1}^*(x_1) \phi_{k_2\sigma_2}^*(x_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{k_3\sigma_3}(x_1) \phi_{k_4\sigma_4}(x_2) dx_1 dx_2 = \\
 &= \sum_{\xi_1, \xi_2 = \pm 1} \chi_{\sigma_1}(\xi_1) \chi_{\sigma_2}(\xi_2) \chi_{\sigma_3}(\xi_1) \chi_{\sigma_4}(\xi_2) \times \\
 &\times \iint \psi_{k_1}^*(r_1) \psi_{k_2}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{k_3}(r_1) \psi_{k_4}(r_2) dr_1 dr_2 = \\
 &= \delta_{\sigma_1\sigma_3} \delta_{\sigma_2\sigma_4} \frac{e^2}{\Omega^2} \iint \frac{\exp[i(k_3 - k_1) \cdot r_1] \exp[i(k_4 - k_2) \cdot r_2]}{r_{12}} dr_1 dr_2. \quad (3.52)
 \end{aligned}$$

Входящий сюда двукратный интеграл запишем в виде

$$I = \int \exp[i(k_3 - k_1) \cdot r_1] \left(\int \frac{\exp[i(k_4 - k_2) \cdot r_2]}{r_{12}} dr_2 \right) dr_1,$$

причем (см. ВМ, стр. 170)¹⁾

$$\int \frac{\exp[i(k_4 - k_2) \cdot r_2]}{r_{12}} dr_2 = \frac{4\pi \exp[i(k_4 - k_2) \cdot r_1]}{|k_4 - k_2|^2} \quad (3.53)$$

при условии, что $k_4 \neq k_2$. Следовательно,

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{4\pi}{|k_4 - k_2|^2} \int \exp[i(k_3 - k_1 + k_4 - k_2) \cdot r_1] dr_1 = \\
 &= \begin{cases} \frac{4\pi\Omega}{|k_4 - k_2|^2} & \text{при } k_1 - k_3 = k_4 - k_2 \neq 0, \\ 0 & \text{при } k_1 - k_3 \neq k_4 - k_2. \end{cases} \quad (3.54)
 \end{aligned}$$

Если мы положим

$$k_1 - k_3 = k_4 - k_2 = k \neq 0,$$

то получим

$$I = \frac{4\pi\Omega}{k^2}. \quad (3.55)$$

Если $k = 0$, то мы имеем

$$I = \int dr_1 \int \frac{dr_2}{r_{12}}. \quad (3.56)$$

¹⁾ См. также примечание переводчика в конце этой главы. — Прим. перев.

Единственными отличными от нуля матричными элементами при $\mathbf{k} \neq 0$ будут следующие:

$$\langle \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}, \sigma_1; \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}, \sigma_2 | v | \mathbf{k}_3 \sigma_1, \mathbf{k}_4 \sigma_2 \rangle = \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2}, \quad (3.57)$$

а при $\mathbf{k} = 0$ имеем

$$\langle \mathbf{k}_3 \sigma_1, \mathbf{k}_4 \sigma_2 | v | \mathbf{k}_3 \sigma_1, \mathbf{k}_4 \sigma_2 \rangle = \frac{e^2}{\Omega^2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{d\mathbf{r}_2}{r_{12}}. \quad (3.58)$$

Выражение (3.58) представляет собой удвоенную собственную потенциальную энергию самодействия одного электронного заряда, равномерно размазанного по объему Ω (имеется, конечно, множитель $1/2$ в выражении для H'). Чтобы обеспечить выполнение условия электрической нейтральности системы в целом, будем предполагать, что на каждый электронный заряд приходится один протонный заряд, равномерно размазанный по объему Ω . Учет действия на электроны разделенного положительного заряда приводит к появлению в гамильтониане таких членов, которые полностью компенсируют члены при $\mathbf{k} = 0$. Это мы покажем немного позже; здесь же мы просто опустим члены в гамильтониане (3.49) при $\mathbf{k} = 0$.

Полагая $\mathbf{k}_3 = \mathbf{p}$, $\mathbf{k}_4 = \mathbf{q}$, $\sigma_1 = \sigma$, $\sigma_2 = \sigma'$, получаем следующее выражение для оператора взаимодействия:

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q} \\ \sigma, \sigma'}} \langle \mathbf{p} + \mathbf{k}, \sigma; \mathbf{q} - \mathbf{k}, \sigma' | v | \mathbf{p}\sigma, \mathbf{q}\sigma' \rangle c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{q}\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma} = \\ &= \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q} \\ \sigma, \sigma'}} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} c_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{q}\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma}; \end{aligned} \quad (3.59)$$

здесь суммирование ведется по всем значениям волновых векторов (3.41), за исключением $\mathbf{k} = 0$.

3. Другое рассмотрение оператора взаимодействия

Оператор взаимодействия можно преобразовать иначе (в следующей главе мы будем рассматривать в точности так же другой немного измененный оператор взаимодействия). Сначала разложим функцию $1/r_{12}$ в ряд Фурье, считая ее заданной внутри кубического ящика объемом Ω (см. ВМ, стр. 285)¹⁾.

¹⁾ См. также примечание переводчика в конце этой главы. — *Прим. перев.*

Тогда получим

$$H' = \sum_{i, j \neq i}^N \sum_{\mathbf{k}}' \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)], \quad (3.60)$$

здесь штрих у суммы означает, что при суммировании исключается слагаемое с $\mathbf{k} = 0$ (тем самым учитывается влияние фона положительного заряда). В согласии с формулой (3.60) можно написать

$$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\mathbf{k}}' \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)], \quad (3.61)$$

следовательно, используя (3.52), находим

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k}_1 \sigma_1, \mathbf{k}_2 \sigma_2 | v | \mathbf{k}_3 \sigma_3, \mathbf{k}_4 \sigma_4 \rangle = \\ & = \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{4\pi e^2}{\Omega^3 k^2} \int \int \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \times \\ & \times \exp[i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_1] \exp[i(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ & = \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{4\pi e^2}{\Omega^2 k^2} \int \exp[i\mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3)] d\mathbf{r}_1 \times \\ & \times \int \exp[i\mathbf{r}_2 \cdot (-\mathbf{k} - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_4)] d\mathbf{r}_2 = \\ & = \begin{cases} \delta_{\sigma_1 \sigma_3} \delta_{\sigma_2 \sigma_4} \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2} & \text{при } \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4 = \mathbf{k} \neq 0, \\ 0 & \text{при } \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 \neq \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4. \end{cases} \quad (3.62) \end{aligned}$$

Формула (3.62) сразу приводит к уже полученной формуле (3.59) для H' , причем слагаемое $\mathbf{k} = 0$ оказывается автоматически исключенным, так как оно было исключено уже из формулы (3.60).

§ 5. Первый порядок теории возмущений для свободного электронного газа

По-видимому, читателю стало ясно (из всего вышесказанного), что для свободного электронного газа энергия основного состояния в хартри-фоковском приближении в точности равна энергии, получающейся в первом порядке теории возмущений, в которой все кулоновское взаимодействие рассматривается как возмущение. В этом случае невозмущенным гамильтонианом является оператор кинетической энергии H_0 , а волновая функция Φ_0 невозмущенного основного состояния является однодетерминантной функцией, составленной из одноэлектронных функций свободных электронов с волновыми векторами \mathbf{k} , ле-

жащими внутри сферы Ферми (другими словами, она является хартри-фоковской волновой функцией основного состояния свободного электронного газа).

Невозмущенная энергия основного состояния, таким образом, оказывается просто кинетической энергией свободного электронного газа:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Phi_0 \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad (3.63)$$

($k < k_F$)

при получении этой формулы было учтено, что $c_{\mathbf{k}\sigma} \Phi_0 = 0$ при $k > k_F$ и что каждое орбитальное состояние \mathbf{k} при $k < k_F$ занято двумя электронами с противоположными спинами. Заменяя в (3.63) сумму интегралом (и принимая во внимание, что плотность орбитальных состояний в \mathbf{k} -пространстве равна $\Omega/8\pi^2$), получаем

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \frac{\Omega}{4\pi^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{\hbar^2 \Omega}{10\pi^2 m} k_F^5. \quad (3.64)$$

Далее, мы знаем, что удвоенное число орбитальных состояний, лежащих внутри сферы Ферми, как раз равно полному числу N электронов, т. е.

$$\frac{\Omega}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N,$$

отсюда

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N}{\Omega}. \quad (3.65)$$

Теперь окончательно получаем следующее выражение для невозмущенной энергии основного состояния:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \frac{\hbar^2 \Omega}{10\pi^2 m} \left(\frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{5/3} = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{N}{r_s^2}, \quad (3.66)$$

где r_s — атомный радиус, определяемый соотношением

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{\Omega}{N}. \quad (3.67)$$

Кинетическая энергия, приходящаяся в среднем на один электрон, называется энергией Ферми и обозначается E_F . Если энергию измерять в ридбергах, а длину — в боровских единицах длины¹⁾, то из (3.66) непосредственно получим

$$E_F = \frac{2,21}{r_s^2}. \quad (3.68)$$

¹⁾ 1 ридберг = $me^4/2\hbar^2 = 13,60$ эВ, 1 боровская единица длины = $= \hbar^2/(me^2) = 0,5292$ А.

Формула для поправки первого порядка к энергии основного состояния в теории возмущений по взаимодействию H' имеет следующий вид:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \sum_{\substack{k, p, q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \langle \Phi_0 | c_{p+k}^\dagger c_{q-k}^\dagger c_{q\sigma'} c_{p\sigma} | \Phi_0 \rangle \quad (3.69)$$

[см. (1.78) и (3.59)]. Теперь учтем, что

$$c_{p\sigma} \Phi_0 = 0 \quad \text{при } p > k_F, \quad (3.70)$$

$$c_{q\sigma'} \Phi_0 = 0 \quad \text{при } q > k_F. \quad (3.71)$$

Следовательно, матричный элемент в (3.69) не обращается в нуль тогда и только тогда, когда

$$c_{p+k}^\dagger c_{q-k}^\dagger c_{q\sigma'} c_{p\sigma} \Phi_0 = \pm \Phi_0, \quad (3.72)$$

или, что то же самое, когда

$$-c_{p+k}^\dagger c_{q\sigma'} c_{q-k}^\dagger c_{p\sigma} \Phi_0 = \pm \Phi_0; \quad (3.73)$$

соотношение (3.73) легко получается из (3.72), если использовать коммутационные соотношения.

Поскольку в сумме в (3.69) отсутствует слагаемое с $k=0$, то, как легко видеть, при $p, q < k_F$ матричный элемент в (3.69) не равен нулю в том и только том случае, когда

$$p = q - k, \quad q = p + k, \quad \sigma = \sigma',$$

отсюда левая часть формулы (3.73) принимает вид

$$-c_{q\sigma'}^\dagger c_{q\sigma} c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma} \Phi_0 = -\Phi_0; \quad (3.74)$$

следовательно, рассматриваемый матричный элемент равен -1^1). Таким образом, мы имеем

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\substack{p, q \neq p \\ (p, q < k_F)}} \frac{1}{|p - q|^2}, \quad (3.75)$$

причем дополнительный множитель 2 возник в результате проведенного суммирования по спину σ (каждому орбитальному состоянию отвечают два значения спина). Следует отметить, что, поскольку $p = q - k$ и $k \neq 0$, все слагаемые в сумме (3.75) конечны. Заменяя в (3.75) суммы интегралами, получаем

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \left(\frac{\Omega}{8\pi^3} \right)^2 \iint \frac{dp dq}{|p - q|^2}, \quad (3.76)$$

здесь каждый из интегралов берется по сфере Ферми. Интегрирование хотя и элементарное, но довольно трудоемкое [см. ВМ,

¹⁾ См примечание переводчика в конце этой главы. — *Прим. перев*

гл. 7, в особенности формулы (7.43) и (7.49)]¹⁾; оно приводит к формуле

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3} k_F^4 = -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3} \left(\frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{4/3} = -\frac{3e^2 N}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (3.77)$$

Поправка $\Delta E^{(1)}$ называется *обменной энергией* свободного электронного газа.

Обозначая обменную энергию, приходящуюся в среднем на один электрон, посредством E_X и выражая эту энергию в ридбергах, а длину в боровских единицах длины, имеем

$$E_X = -\frac{0,916}{r_s}. \quad (3.78)$$

Энергия основного состояния свободного электронного газа, в среднем приходящаяся на один электрон и вычисленная с точностью до первого порядка теории возмущений (или в приближении Хартри—Фока, в силу чего этой энергии мы приписываем индекс HF), равна

$$E_{\text{HF}} = E_F + E_X = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s}. \quad (3.79)$$

§ 6. Второй порядок теории возмущений для свободного электронного газа

Согласно рэлей-шредингеровской теории возмущений по взаимодействию H' , поправка второго порядка $\Delta E^{(2)}$ к энергии основного состояния свободного электронного газа вычисляется по формуле (1.87):

$$\Delta E^{(2)} = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (3.80)$$

где E_0 и E_n — кинетические энергии основного состояния Φ_0 и возбужденного состояния Φ_n невозмущенной системы, а оператор H' определяется формулой (3.59), так что

$$\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle = \sum_{\substack{k, p, q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \langle \Phi_n | c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q, \sigma} c_{p, \sigma'} | \Phi_0 \rangle. \quad (3.81)$$

Поскольку одноэлектронные функции, из которых строятся однопредетерминантные функции Φ_0 и Φ_n , являются собственными функциями уравнений Хартри—Фока для рассматриваемой системы, мы можем сразу заключить, что матричный элемент (3.81) обращается в нуль [см. формулу (3.13) и ее обсуждение],

¹⁾ См. примечание переводчика в конце этой главы — *Прим. перев.*

если однодетерминантные функции Φ_n и Φ_0 различаются одной одноэлектронной функцией.

Очевидно также, что матричный элемент (3.81) обращается в нуль и в том случае, если однодетерминантные функции Φ_n и Φ_0 различаются более чем двумя одноэлектронными функциями, поскольку тогда два оператора рождения и два оператора уничтожения не смогли бы при действии на Φ_0 дать $\pm\Phi_n$. Итак, чтобы матричный элемент (3.81) не был равен нулю, однодетерминантные функции Φ_n и Φ_0 должны различаться только двумя одноэлектронными функциями. Рассмотрим этот случай.

Предположим, что Φ_n получается из Φ_0 путем возбуждения двух электронов, первоначально пребывавших в состояниях $k_1\sigma_1$, $k_2\sigma_2$, в состояния $k_3\sigma_3$, $k_4\sigma_4$, лежащие вне сферы Ферми. Другими словами, пусть функция Φ_n имеет следующий вид:

$$\Phi_n(\dots 0_{k_1\sigma_1} \dots 0_{k_2\sigma_2} \dots 1_{k_3\sigma_3} \dots 1_{k_4\sigma_4} \dots),$$

причем остальные числа заполнения те же самые, что и для функции Φ_0 . Тогда можно написать

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, k_4 \\ \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}} \frac{\left| \sum_{k\rho q\sigma\sigma'} (2\pi e^2/\Omega k^2) \langle \Phi_n | c_{\rho+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q\sigma'} c_{\rho\sigma} | \Phi_0 \rangle \right|^2}{(\hbar^2/2m)(k_3^2 + k_4^2 - k_1^2 - k_2^2)}, \quad (3.82)$$

здесь $k_1, k_2 < k_F$, а $k_3, k_4 > k_F$. Множитель $1/4$ появился потому, что функция Φ_n не меняется, если либо $k_1\sigma_1$, $k_2\sigma_2$, либо $k_3\sigma_3$, $k_4\sigma_4$ переставить местами, поэтому в (3.82) сумма содержит каждую из различных функций Φ_n по 4 раза.

Отметим, что матричный элемент

$$\langle \Phi_n | c_{\rho+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q\sigma'} c_{\rho\sigma} | \Phi_0 \rangle \quad (3.83)$$

не равен нулю, если только имеющиеся в нем операторы уничтожают состояния $k_1\sigma_1$, $k_2\sigma_2$ и одновременно рождают $k_3\sigma_3$, $k_4\sigma_4$.

Формула (3.82) очень громоздкая, хотя она в принципе может дать все, что нам нужно. Действительно, если бы для рассматриваемой многоэлектронной системы свободного электронного газа мы могли бы ограничиться поправками второго порядка теории возмущений, что часто можно сделать для других многоэлектронных систем, то нам не нужна была бы вовсе та сложная техника теории возмущений, которая описывается в следующих главах данной книги. К сожалению, так нельзя поступить в рассматриваемом случае, ибо, как мы покажем ниже, поправка $\Delta E^{(2)}$ расходится.

Формулу (3.82) обычно записывают в виде суммы двух слагаемых; это можно сделать двумя разными способами, причем оба способа часто используются в литературе. В данной главе¹⁾ мы разобьем поправку $\Delta E^{(2)}$ на сумму следующих двух вкладов: от взаимодействий пар электронов с антипараллельными спинами ($\sigma_1 \neq \sigma_2$) и от взаимодействий пар электронов с параллельными спинами ($\sigma_1 = \sigma_2$). При этом полностью мы проведем вычисление только первого вклада (который мы обозначим через $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$), поскольку этот вклад расходится, а мы только и хотим продемонстрировать расходимость полной поправки $\Delta E^{(2)}$ ²⁾. Вклад от взаимодействия пар электронов с антипараллельными спинами вычислить несколько проще, чем с параллельными; в гл. 9 будет показано, что, хотя последний тоже расходится, его расходимость не компенсирует расходимости $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$.

1. Случай электронов с антипараллельными спинами

Рассмотрим сначала некоторую однодетерминантную функцию Φ_n частного вида, для которой k_1, k_2, k_3, k_4 фиксированы и $\sigma_1 = 1/2, \sigma_3 = 1/2$. Отсюда следует, что $\sigma_2 = -1/2$, поскольку $\sigma_1 \neq \sigma_2$; кроме того, как мы покажем ниже, ненулевые матричные элементы получаются только тогда, когда $\sigma_4 = -1/2$. Действительно, матричный элемент (3.83) отличен от нуля только в двух случаях.

$$1) \quad p = k_1, \quad q = k_2, \quad p + k = k_3, \quad q - k = k_4, \quad \sigma = 1/2, \\ \sigma' = -1/2 = \sigma_4.$$

Отсюда имеем

$$k = k_3 - k_1 = k_2 - k_4 \quad (3.84)$$

и, следовательно,

$$k_1 + k_2 = k_3 + k_4. \quad (3.85)$$

Другими словами, для ненулевых матричных элементов выполняется закон сохранения импульса.

$$2) \quad q = k_1, \quad p = k_2, \quad q - k = k_3, \quad p + k = k_4, \quad \sigma' = 1/2, \\ \sigma = -1/2 = \sigma_4.$$

Отсюда имеем

$$k = k_1 - k_3 = k_4 - k_2, \quad (3.86)$$

т. е. снова выполняется закон сохранения импульса.

¹⁾ Второй способ представления $\Delta E^{(2)}$ будет обсуждаться в § 2 гл. 9.

²⁾ Конечно, из того, что вклад $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$ расходится, не следует, что полный вклад $\Delta E^{(2)}$ тоже расходится (необходимо еще убедиться, что нет компенсации расходимостей в полном вкладе $\Delta E^{(2)}$). — Прим. перев.

Случай 2 получается из случая 1, если в матричном элементе (3.83) одновременно переставить как операторы уничтожения между собой, так и операторы рождения, знак матричного элемента поэтому в обоих случаях будет одинаковым, а его значение равно 1. Кроме того, в обоих случаях мы имеем одно и то же условие $k^2 = |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2$, так что вместо суммирования по \mathbf{k}_3 можно проводить суммирование по \mathbf{k} . Импульс \mathbf{k}_4 можно считать фиксированным в силу выполнения закона сохранения импульса, т. е. его можно положить равным $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3$.

Таким образом, в формуле (3.82) числитель равен $(4\pi e^2/\Omega k^2)^2$ и имеются четыре комбинации σ_1 и σ_3 (а именно $\sigma_1 = \pm 1/2$, $\sigma_3 = \pm 1/2$), которые дают одинаковые вклады (при этом σ_2 и σ_4 автоматически фиксируются). В результате происходит компенсация множителя $1/4$.

При $\mathbf{k} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4$ мы имеем

$$\begin{aligned} k_3^2 + k_4^2 - k_1^2 - k_2^2 &= |\mathbf{k} + \mathbf{k}_1|^2 + |\mathbf{k} - \mathbf{k}_2|^2 - k_1^2 - k_2^2 = \\ &= 2\mathbf{k} \cdot (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}); \end{aligned} \quad (3.87)$$

таким образом, скончательно получаем

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} \frac{m (4\pi e^2/\Omega k^2)^2}{\hbar k (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} + \mathbf{k})},$$

или

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = - \frac{16\pi^2 e^4 m}{\hbar^2 \Omega^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{k}} \frac{1}{k^4 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})}, \quad (3.88)^1$$

где $p, q < k_F$ и $|\mathbf{p} + \mathbf{k}|, |\mathbf{q} - \mathbf{k}| > k_F$.

Переходя в формуле (3.88) обычным образом от сумм к интегралам, мы получаем еще одну формулу

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = - \frac{16\pi^2 e^4 m}{\hbar^2 \Omega^2} \left(\frac{\Omega}{8\pi^3}\right)^3 \iiint \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q} d\mathbf{k}}{k^4 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})}. \quad (3.89)$$

Энергию в формуле (3.89) обычно выражают в ридбергах, а k, p и q в единицах k_F [см. (3.65)]; переходя к этим единицам, вместо (3.89) получаем

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = - \frac{3N}{16\pi^5} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^1} \int d\mathbf{q} \int \frac{d\mathbf{p}}{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})}, \quad (3.90)$$

причем на область интегрирования теперь налагаются следующие условия:

$$p, q < 1 \text{ и } |\mathbf{p} + \mathbf{k}|, |\mathbf{q} - \mathbf{k}| > 1. \quad (3.91)$$

Наибольший вклад в интеграл (3.90) происходит от области, в которой k очень мало; следовательно, в этой области $p \approx 1$ и

¹⁾ См. примечание переводчика в конце этой главы — *Прим. перев.*

$q \approx 1$, причем $p < 1$, а $|p + k| > 1$, $q < 1$, $|q - k| > 1$. Таким образом, для очень малых k импульсы p и q должны лежать в шаровом слое примерно единичного радиуса и толщиной порядка k . Другими словами, наибольший вклад в рассматриваемый интеграл происходит от p и q , лежащих вблизи поверхности Ферми.

Для дальнейших рассуждений введем в рассмотрение величины x и y с помощью соотношений

$$k \cdot p = kpx, \quad k \cdot q = -kpy; \quad (3.92)$$

заметим, что, в силу условия $|p + k| > 1$, мы имеем неравенство

$$p^2 + k^2 + 2kpx > 1. \quad (3.93)$$

Когда k очень мало, т. е. в (3.93) можно пренебречь k^2 , и когда можно считать, что $p \approx 1$, тогда неравенство (3.93) примет более простой вид

$$kx > 1 - p, \quad (3.94)^1$$

отсюда ограничения, налагаемые на p , можно записать следующим образом:

$$1 > p > 1 - kx. \quad (3.95)$$

Аналогично рассуждая, приходим к ограничениям, налагаемым на q :

$$1 > q > 1 - ky. \quad (3.96)$$

Очевидно, обе величины x и y должны быть положительными, поскольку k — положительная величина.

Таким образом, в области, в которой k очень мало, мы имеем

$$\int dq \int \frac{dp}{k \cdot (p - q + k)} = \int dq \int \frac{dp}{k(px + qy + k)} \approx \int dq \int \frac{dp}{k(x + y)}. \quad (3.97)$$

Если теперь обозначить через θ угол между k и p , так что $x = \cos \theta$, то элемент объема для интегрирования по p в соответствующих полярных координатах (подынтегральное выражение не зависит от азимутального угла) можно представить в виде

$$2\pi p^2 \sin \theta d\theta dp \approx -2\pi dx dp. \quad (3.98)$$

¹⁾ Положим $p = 1 + \Delta$, тогда $p^2 + k^2 + 2kpx \approx 1 + 2\Delta + 2kx$ и условие $p^2 + k^2 + 2kpx > 1$ принимает вид $1 + 2\Delta + 2kx > 1$, следовательно, $kx > -\Delta = 1 - p$. — Прим. перев.

Поскольку x положительная величина, т. е. $0 < \theta < \pi/2$, то мы имеем

$$\int \frac{d\mathbf{p}}{k(x+y)} \approx 2\pi \int_0^1 dx \int_{1-kx}^1 \frac{d\mathbf{p}}{k(x+y)} = 2\pi \int_0^1 \frac{x dx}{x+y}. \quad (3.99)$$

Интеграл по \mathbf{q} преобразуем аналогично и в результате получаем формулу

$$\int d\mathbf{q} \int \frac{d\mathbf{p}}{k(x+y)} = (2\pi)^2 k \int_0^1 dy \int_0^1 \frac{xy dx}{x+y}; \quad (3.100)$$

она справедлива в пределе очень малых k . Двукратный интеграл в правой части формулы (3.100) не зависит от k , поэтому вклад в величину $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$ [см. (3.90)] от области очень малых k пропорционален интегралу

$$\int \frac{dk}{k^3} = 4\pi \int \frac{dk}{k} = 4\pi \ln k; \quad (3.101)$$

выражение (3.101) стремится к $-\infty$ при $k \rightarrow 0$.

Мы показали, что вклад $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$ расходится логарифмически при $k = 0$. Вклад в $\Delta E^{(2)}$ от взаимодействий пар электронов с параллельными спинами, как будет показано в гл. 9, сам состоит из двух слагаемых, причем одно из них в точности равно вкладу $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$, а другое не расходится при $k = 0$.

Итак, второй порядок теории возмущений для свободного электронного газа оказывается бессмысленным; напомним, что в этой теории возмущений за возмущение берется все кулоновское межэлектронное взаимодействие. Как будет показано в гл. 9, поправка каждого порядка выше первого тоже расходится в рассматриваемой теории возмущений. Тем не менее эту теорию возмущений все же можно использовать в теории свободного электронного газа, по крайней мере в случае большой плотности электронов, но для этого требуется развить сложную математическую технику, описанию которой посвящена большая часть оставшихся глав данной книги. В следующей главе мы несколько отступим от общего плана изложения и опишем результаты одной попытки, которая была предпринята для преодоления описанной трудности с появлением расходящейся поправки второго порядка к энергии и в которой все основывалось на концепции *плазменных коллективных колебаний*.

ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНТЕГРАЛОВ
В ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА
И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ СПАРИВАНИЙ

1. Для полноты изложения остановимся здесь прежде всего на доказательстве того факта, что функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, определяемые (340), являются решениями уравнения Хартри — Фока (344) и (325) в случае свободного электронного газа. Для этого просто подставим функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в уравнение (344) и покажем, что оно действительно удовлетворяется этими функциями, если только собственные энергии $\epsilon_{\mathbf{k}}$ даются формулой (345).

Подставляя (340) в формулу (325), можно представить результат действия обменного оператора в следующем виде.

$$F_X(\mathbf{r}) \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = - \frac{e^2}{\Omega^{3/2}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ |\mathbf{k}'| < k_F}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_1} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 =$$

$$= - 4\pi e^2 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\Omega^{1/2} (2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}'| < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2};$$

здесь при получении второго равенства мы сделали замену переменной интегрирования \mathbf{r}_1 на $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}$ и воспользовались тем, что фурье образ функции $1/|\mathbf{r}|$ равен $4\pi/|\mathbf{k}|^2$, кроме того, от суммы по \mathbf{k}' мы перешли к интегралу, пользуясь правилом

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}.$$

Появившийся трехмерный интеграл по \mathbf{k}' легко вычислить, если перейти к сферической системе координат с осью oz , направленной по вектору \mathbf{k} . Тогда получим

$$\int_{|\mathbf{k}'| < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = 2\pi \int_0^{k_F} k'^2 dk' \int_{-1}^{+1} d\xi \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk'\xi} =$$

$$= - \frac{\pi}{k} \int_0^{k_F} k' dk' \ln(k^2 + k'^2 - 2kk'\xi) \Big|_{-1}^{+1} = \frac{2\pi}{k} \int_0^{k_F} k' dk' \ln \left| \frac{k + k'}{k - k'} \right|.$$

Последний интеграл разобьем на два и вычислим следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{k_F} k' dk' \ln |k + k'| &= \int_k^{k+k_F} (x - k) dx \ln |x| = \\ &= \int_k^{k+k_F} x dx \ln |x| - k \int_k^{k+k_F} dx \ln |x|, \\ \int_0^{k_F} k' dk' \ln |k - k'| &= \int_{-k}^{-k+k_F} (k + x) dx \ln |x| = \\ &= \int_k^{k-k_F} x dx \ln |x| - k \int_k^{k-k_F} dx \ln |x|. \end{aligned}$$

Вычитая из первого интеграла второй, будем иметь формулу

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} \int_0^{k_F} k' dk' \ln \left| \frac{k + k'}{k - k'} \right| &= \frac{1}{k} \int_{k-k_F}^{k+k_F} x dx \ln |x| - \int_{k-k_F}^{k+k_F} dx \ln |x| = \\ &= \frac{1}{k} \left(\frac{1}{2} x^2 \ln |x| - \frac{1}{4} x^2 \right) \Big|_{k-k_F}^{k+k_F} - (x \ln |x| - x) \Big|_{k-k_F}^{k+k_F} = \\ &= \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| + k_F. \end{aligned}$$

Используя эту последнюю формулу, для рассматриваемого трехмерного интеграла по k' мы окончательно получаем

$$\int_{|k'| < k_F} \frac{dk'}{|k - k'|^2} = \pi k_F \left[2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right].$$

Возьмем теперь уравнение (3.44) и подставим в него выражение (3.40) для $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Тогда, применяя вышевыведенные формулы, будем иметь

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 4\pi e^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{|k'| < k_F} \frac{dk'}{|k - k'|^2} \right] \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\Omega^{1/2}} = e_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\Omega^{1/2}}$$

и, следовательно,

$$e_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right].$$

Это в точности формула (3.45) из данной книги

2. Покажем теперь, как вычислить интеграл (3.53), который мы представим здесь в более простом виде

$$\int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1}.$$

Чтобы вычислить трехмерный интеграл, стоящий в левой части этой формулы, используем сферическую систему координат с центром в точке \mathbf{r}_1 и осью oz , направленной вдоль вектора \mathbf{k} ; тогда сразу получим

$$\int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} 2\pi \int_0^{+\infty} r dr \int_{-1}^{+1} d\xi e^{ikr\xi} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \frac{4\pi}{k} \int_0^{+\infty} \sin kr dr,$$

причем появившийся интеграл от $\sin kr$ формально расходится, но здесь его надо понимать в следующем смысле:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \sin kr dr &= \lim_{\alpha \rightarrow +0} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r} \sin kr dr = \\ &= \frac{1}{2i} \lim_{\alpha \rightarrow +0} \left(\int_0^{+\infty} e^{-\alpha r + ikr} dr - \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r - ikr} dr \right) = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow +0} \frac{1}{2i} \left(\frac{1}{\alpha - ik} - \frac{1}{\alpha + ik} \right) = \lim_{\alpha \rightarrow +0} \frac{k}{k^2 + \alpha^2} = \frac{1}{k}. \end{aligned}$$

Итак, окончательно получаем

$$\int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1}.$$

3. Имеющийся в формуле (3.76) интеграл можно вычислить следующим образом, представив его в виде

$$I = \iint_{|\mathbf{p}| < k_F, |\mathbf{q}| < k_F} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|^2} = \int_{|\mathbf{p}| < k_F} d\mathbf{p} \left(\int_{|\mathbf{q}| < k_F} \frac{d\mathbf{q}}{|\mathbf{p} - \mathbf{q}|^2} \right).$$

Используя интеграл, вычисленный выше в этом примечании, можно написать

$$\begin{aligned} I &= 4\pi^2 k_F \int_0^{k_F} p^2 dp \left[2 + \frac{k_F^2 - p^2}{pk_F} \ln \left| \frac{p + k_F}{p - k_F} \right| \right] = \\ &= 4\pi^2 k_F^4 \int_0^1 x^2 dx \left[2 + \frac{1 - x^2}{x} \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| \right]; \end{aligned}$$

далее, совершая замену переменной интегрирования $p = k_F x$, получаем

$$I = \frac{8\pi^2 k_F^4}{3} + 4\pi^2 k_F^4 \int_0^1 dx (x - x^3) \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right|.$$

Переходя к новым переменным $x + 1 = y$ и $x - 1 = y$, имеем

$$\int_0^1 dx (x - x^3) \ln |x + 1| = \int_1^2 dy (-y^3 + 3y^2 - 2y) \ln |y|,$$

$$\int_0^1 dx (x - x^3) \ln |x - 1| = - \int_0^1 dy (-y^3 + 3y^2 - 2y) \ln |y|$$

и, следовательно, вычитая второй интеграл из первого, находим

$$\int_0^1 dx (x - x^3) \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| = \int_0^2 dy (-y^3 + 3y^2 - 2y) \ln |y| =$$

$$= \left[\left(-\frac{y^4}{4} + y^3 - y^2 \right) \ln |y| + \left(\frac{y^4}{16} - \frac{y^3}{3} + \frac{y^2}{2} \right) \right]_0^2 = \frac{1}{3}.$$

Исходя из этого результата, мы окончательно приходим к следующей формуле:

$$I = 4\pi^2 k_F^4.$$

4. Формулу (3.74) можно вывести проще. Если воспользоваться техникой спариваний, описанной в примечании переводчика к гл. I, то мы сразу увидим, что имеется всего-навсего одна система спариваний, которая дает ненулевой вклад, а именно:

$$\langle \Phi_0 | \overbrace{c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q, \sigma'} c_{p, \sigma}} | \Phi_0 \rangle$$

(вторая возможная система спариваний дает нулевой вклад, так как $k \neq 0$). Вклад от этой системы спариваний равен

$$- n_q n_p \delta_{\sigma, \sigma'} \delta_{p+k, q}$$

5. Используя технику спариваний, описанную в примечании переводчика к гл. I, формулу (3.88) можно вывести проще. Для матричного элемента (3.83) получаем формулу

$$\langle \Phi_n | c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q, \sigma'} c_{p, \sigma} | \Phi_0 \rangle =$$

$$= (1 - T_{k_1 \sigma_1 \rightleftharpoons k_2 \sigma_2}) (1 - T_{k_3 \sigma_3 \rightleftharpoons k_4 \sigma_4}) \times$$

$$\times \langle \Phi_0 | \overbrace{c_{k_1 \sigma_1}^\dagger c_{k_2 \sigma_2}^\dagger c_{k_4 \sigma_4} c_{k_3 \sigma_3} c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q, \sigma'} c_{p, \sigma}} | \Phi_0 \rangle =$$

$$= (1 - T_{k_1 \sigma_1 \rightleftharpoons k_2 \sigma_2}) (1 - T_{k_3 \sigma_3 \rightleftharpoons k_4 \sigma_4}) \times$$

$$\times \delta_{\sigma_1, \sigma} \delta_{\sigma_2, \sigma'} \delta_{\sigma_4, \sigma'} \delta_{\sigma_3, \sigma} \delta_{k_1, p} \delta_{k_2, q} \delta_{k_4, q-k} \delta_{k_3, p+k}$$

из которой находим нужную формулу для матричного элемента $\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle =$

$$= \sum_{k, p, q, \sigma, \sigma'} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \langle \Phi_n | c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q, \sigma'} c_{p, \sigma} | \Phi_0 \rangle =$$

$$= (1 - T_{k_1 \sigma_1 \rightleftharpoons k_2 \sigma_2}) (1 - T_{k_3 \sigma_3 \rightleftharpoons k_4 \sigma_4}) \delta_{\sigma_1, \sigma} \delta_{\sigma_2, \sigma'} \delta_{\sigma_4, \sigma'} \times$$

$$\times \sum_k \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \delta_{k_3, k_1+k} \delta_{k_4, k_2-k}$$

Предположим теперь, что мы имеем дело со случаем антипараллельных спинов. Тогда $\sigma_1 = \sigma_3 = 1/2$ и $\sigma_2 = \sigma_4 = -1/2$ или же $\sigma_1 = \sigma_3 = -1/2$ и $\sigma_2 = \sigma_4 = +1/2$. Поэтому при действии одного какого-то оператора T на произведение $\delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4}$ мы получим нуль; при действии обоих операторов T на это произведение мы получим само это произведение $\delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4}$, равное (в разбираемом случае) единице. Таким образом, вместо последнего равенства получаем

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle &= \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \times \\ &\times \left(\sum_k \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \delta_{k_3, k_1+k} \delta_{k_4, k_2-k} + \sum_k \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \delta_{k_4, k_2+k} \delta_{k_3, k_1-k} \right) = \\ &= \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \sum_k \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2} \delta_{k_3, k_1+k} \delta_{k_4, k_2-k}. \end{aligned}$$

Подставляя этот последний результат в (3.82), окончательно находим

$$\begin{aligned} \Delta E_{\uparrow\downarrow} &= -\frac{1}{4} \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, k_4 \\ \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}} \delta_{\sigma_1, \sigma_3} \delta_{\sigma_2, \sigma_4} \frac{m \left| \sum_k (4\pi e^2 / \Omega k^2) \delta_{k_3, k_1+k} \delta_{k_4, k_2-k} \right|^2}{\hbar^2 k \cdot (k_1 - k_2 + k)} = \\ &= - \sum_{k_1, k_2, k} \frac{m (4\pi e^2 / \Omega k^2)^2}{\hbar^2 k \cdot (k_1 - k_2 + k)}. \end{aligned}$$

Это в точности формула, приведенная в данной книге перед (3.88).

ПЛАЗМЕННЫЕ КОЛЛЕКТИВНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ГАЗЕ

§ 1. Краткое введение в теорию плазменных колебаний¹⁾

Всякий высокоионизованный газ, т. е. система практически свободных электронов и положительно заряженных ионов, называется *плазмой*. Такого рода плазму мы имеем в газоразрядных трубках, и именно она в течение многих лет подвергалась всестороннему экспериментальному и теоретическому изучению. Очевидно, газ почти свободных валентных электронов, движущихся в решетке положительных ионов, можно также рассматривать как плазму. Так как движением сравнительно тяжелых ионов можно пренебречь по сравнению с движением электронов, то в качестве идеализации плазмы в металле мы можем взять газ свободных электронов, описанный в § 4—6 гл. 3, а ионы заменить однородным распределением положительного заряда. В данной книге мы будем рассматривать только систему свободного электронного газа.

Согласно классической электродинамике, в свободном электронном газе должны иметь место колебания электронной плотности, аналогичные звуковым волнам; их называют *плазменными коллективными колебаниями*. Если пренебречь дисперсией, то угловая частота ω_p этих колебаний дается формулой

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{\Omega m} \right)^{1/2}, \quad (4.1)$$

здесь N — полное число электронов, Ω — объем системы. В действительности, однако, имеется дисперсия и угловая частота ω_k

¹⁾ Элементарное изложение теории плазменных коллективных колебаний свободного электронного газа дано в ВМ в гл. 10, где также рассмотрены приложения этой теории к металлам. В гл. 10 в ВМ со всеми деталями излагается классическая теория и приводятся основные результаты, к которым приходит квантовая теория, хотя сама она не излагается в ВМ достаточно подробно (в частности, не разъясняется, как проводить унитарное преобразование гамильтониана). Чтобы свести к минимуму повторы в изложении в этой книге и в ВМ, мы здесь после формулировки основных положений теории плазменных колебаний сконцентрируем свое внимание на тех аспектах теории, которые либо не обсуждались вовсе, либо обсуждались в ВМ очень кратко.

зависит от волнового числа k (или от длины волны $2\pi/k$) и определяется приближенной формулой

$$\omega_k^2 = \omega_p^2 + k^2 \langle v_i^2 \rangle_{\text{ср}} = \omega_p^2 + \frac{2}{m} E_F k^2, \quad (4.2)$$

где $\langle v_i^2 \rangle_{\text{ср}}$ — среднее значение квадрата скорости отдельного электрона в системе, а E_F — энергия Ферми, определяемая (3.68). Дисперсия, однако, оказывается не очень большой, так как имеется верхний предел (обозначаемый k_c) волновых векторов, выше которого вообще не может быть плазменных коллективных колебаний.

Следуя Бому и Пайнсу¹⁾, плотность числа электронов без учета спина [ср. с формулой (2.141), в которой учтен спин], т. е.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (4.3)$$

представим в виде разложения в ряд Фурье

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.4)$$

внутри ящика объемом Ω . Соответственно *фурье-компоненты* плотности $\rho_{\mathbf{k}}$ определяем формулой²⁾

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.5)$$

согласно которой $\rho_0 = N$. Бом и Пайнс показали, что в рамках *приближения хаотических фаз*, которое мы будем обсуждать ниже, уравнение движения для $\rho_{\mathbf{k}}$ имеет следующий вид:

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_p^2 \rho_{\mathbf{k}} = - \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.6)$$

или

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = - \sum_i [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 + \omega_p^2] \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (4.7)$$

¹⁾ В дополнение к элементарному изложению теории плазменных колебаний, которое дается в ВМ, читатель может использовать для более детального знакомства с этой теорией, а также для нахождения ссылок на оригинальные работы следующие обзорные статьи: *Pines D.*, *Solid State Physics*, **1**, 367, Academic Press, New York, 1955; *Raimes S.*, *Rep. Progr. in Phys.*, **20**, 1, Institute of Physics, London, 1957. Очень подробное изложение теории плазменных колебаний можно найти в книге: *Pines D.*, *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin, New York, 1963. (Имеется перевод: *Пайнс Д.*, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, изд-во «Мир», 1965. — *Прим. перев.*)

²⁾ Часто величины $\rho_{\mathbf{k}}$ определяют иначе, а именно вводят какие-либо постоянные множители в правую часть формулы (4.5). Например, множитель $1/\Omega$, имеющийся в (4.4), включают в определение $\rho_{\mathbf{k}}$. Бом и Пайнс полагали объем Ω равным 1, поэтому хотя их выражение для $\rho_{\mathbf{k}}$ в точности совпадает с нашим (4.5), однако в их работе $\rho_0 = N/\Omega$ означает среднюю плотность электронов в системе.

здесь $v_i \approx r_i$. Уравнения (4.6) и (4.7) непосредственно показывают, что для очень малых k величины ρ_k колеблются приблизительно с угловой частотой ω_p . При больших k , однако, эти колебания будут затухать из-за хаотического теплового движения электронов; последнему соответствует слагаемое в правой части (4.6) или (4.7). Из (4.6) и (4.7) видно, что плазменные колебания могут происходить только тогда, когда

$$\omega_p \gg kv_0, \quad (4.8)$$

где v_0 — скорость электрона на поверхности Ферми. В качестве очень грубой верхней границы для k_c мы можем, таким образом, взять следующую величину:

$$k_c \approx \omega_p/v_0; \quad (4.9)$$

соответственно получим $k_c^{-1} \approx 1 \text{ \AA}$, если задаться определенным порядком величины плотности валентных электронов в металле. Это предельное значение k после подстановки в формулу (4.2) даст значение ω_k , отличающееся от ω_p только на 26%.

Все вышеизложенное основывалось на классической электронной теории. Хотя, как можно ожидать, *качественные* результаты классической теории сохранятся, однако ясно, что для описания электронного газа при плотностях, которые имеются в металлах, надо обязательно использовать *квантовую механику*; о том, как это сделать, мы будем говорить, начиная с § 5. Здесь же в качестве подготовительного мероприятия рассмотрим в рамках элементарной квантовой теории результаты, описанные выше.

Плазменные колебания можно представить приближенно как набор гармонических осцилляторов, обладающих одной и той же угловой частотой ω_p : на каждую величину ρ_k при $k < k_c$ приходится по одному осциллятору; всего осцилляторов в наборе конечное число. Согласно квантовой механике, энергия основного состояния, или нулевая энергия, каждого такого осциллятора равна $1/2 \hbar \omega_p$, а энергия возбуждения, т. е. энергия, требуемая для перевода осциллятора на следующий более высокий энергетический уровень, равна $\hbar \omega_p$.

Величина кванта $\hbar \omega_p$, которую мы будем называть *энергией плазмона*¹⁾, определяет успех теории плазменных колебаний

¹⁾ В гл. 10 в ВМ термин *плазмон* по существу использовался вместо более длинного термина *плазменное колебание*. Такое использование этого термина довольно распространено и поныне, хотя в настоящее время под термином «плазмон» обычно понимают *квант плазменного колебания* по аналогии с тем, что фонон — это квант звукового колебания. Такого рода кванты называют еще элементарными возбуждениями, и о них часто говорят как о частицах, или корпускулах. Используя корпускулярную терминологию, мы должны говорить о *рождении* или *испускании плазмонов*, а не о *возбуждении*

как количественной теории, что мы сейчас и объясним. Согласно формуле (4.1) и определению (3.67), для r_s имеем

$$\hbar\omega_p = \frac{2\sqrt{3}}{r_s^{3/2}}, \quad (4.10)$$

где r_s измеряется в боровских единицах длины. При плотности валентных электронов, имеющейся в Na и соответствующей значению $r_s = 4$, получаем, что $\hbar\omega_p = 0,433$ ридберг $= 5,9$ эВ. Для характерных значений плотностей валентных электронов в металлах энергия $\hbar\omega_p$, оказывается, имеет величину порядка от 3 до 25 эВ.

При обычных температурах T только сравнительно небольшое число электронов вблизи поверхности Ферми оказывается возбужденным, причем энергия их возбуждения порядка kT , где k — постоянная Больцмана. Поскольку состояния, лежащие глубоко под поверхностью Ферми, все заняты электронами в соответствии с принципом Паули, то отсюда следует, что термически возбужденные электроны, имеющие энергию порядка kT , т. е. порядка 0,025 эВ при комнатных температурах, могут ее отдать внешней среде. Эта энергия очень мала по сравнению с энергией плазмона $\hbar\omega_p$, поэтому механизмом теплового возбуждения плазменных коллективных колебаний можно обычно пренебречь. Другими словами, можно считать, что все плазменные осцилляторы находятся в своих основных состояниях, если только они не возбуждены каким-то другим способом, например пролетающими через металл быстрыми заряженными частицами.

Приведенное рассуждение очень важно, ибо оно позволяет заключить, что плазменные коллективные колебания не принимают никакого участия во многих электронных процессах в металлах, а поэтому ими можно часто пренебречь. Поскольку плазменные коллективные колебания — это коллективные движения большого числа электронов, то, следовательно, они определяются *дальнедействующей* частью кулоновского межэлектронного взаимодействия и в теоретических расчетах, в которых последней можно пренебречь, можно не принимать во внимание также и плазменные коллективные колебания, и наоборот. Как будет показано в § 2 настоящей главы, остающееся кулоновское меж-

плазменных колебаний. Следует отметить, однако, что корпускулярная терминология редко используется последовательно. Например, состояние многоэлектронной системы, в котором все плазменные осцилляторы находятся в основных состояниях, строго говоря, надо называть «состоянием без плазмонов», однако обычно о нем говорят как о «состоянии, в котором все плазмоны находятся в их основных состояниях». Хотя и маловероятно, чтобы такое нечеткое словоупотребление могло действительно привести к недоразумениям, мы все же будем избегать этой непоследовательности и полностью откажемся в данной книге от использования корпускулярной терминологии.

электронное взаимодействие имеет эффективный радиус действия порядка 1 \AA , а это столь короткодействующее взаимодействие, что разумные результаты часто можно получить, просто игнорируя его, т. е. рассматривая электроны как невзаимодействующие частицы. Теория плазменных колебаний, таким образом, предлагает оправдание приближения независимых электронов, которое успешно использовалось в теории металлов¹⁾. Даже в тех случаях, когда вышеуказанным короткодействующим кулоновским межэлектронным взаимодействием нельзя пренебречь, например при расчетах полной энергии системы, его можно легко учесть, используя элементарную теорию возмущений, в которой нет никаких трудностей с расходимостями²⁾.

§ 2. Квантовомеханическая теория

Пусть в ящике объемом Ω находится N электронов, а также пусть имеется однородное распределение положительного заряда, или фон (см. § 4 гл. 3). Используя формулу (3.60) для оператора кулоновского взаимодействия, гамильтониан нашей системы можно записать в следующем виде:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i, j \neq i}^N \sum_k' \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)], \quad (4.11)$$

здесь $p_i (= i\hbar \nabla_i)$ — оператор импульса i -го электрона. Гамильтониан (4.11), если использовать формулу (4.5) для фурье-компонент плотности $\rho_{\mathbf{k}}$, можно представить иначе³⁾:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} (\rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}} - N). \quad (4.12)$$

Энергетические уровни нашей системы являются собственными значениями соответствующего уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi; \quad (4.13)$$

их в принципе можно найти без рассмотрения плазменных коллективных колебаний. Однако, как было объяснено в предыдущем параграфе, коллективные колебания существуют, поэтому мы попытаемся преобразовать наш исходный гамильтониан

¹⁾ Оно использовалось давно, задолго до создания теории плазменных колебаний. — *Прим. перев.*

²⁾ Вроде тех, о которых говорилось в § 6 гл. 3. — *Прим. перев.*

³⁾ Здесь и далее в данной главе мы опускаем штрихи у знака суммы. В любой сумме по волновым векторам \mathbf{k} следует считать, что слагаемое $\mathbf{k} = 0$ исключено.

(4.12) так, чтобы коллективные плазменные колебания явно вошли в новый гамильтониан. Последний будет представлять собой сумму гамильтонианов¹⁾ простых гармонических осцилляторов, по одному на каждый вектор \mathbf{k} (причем $k < k_c$), т. е. гамильтонианов

$$\frac{1}{2}(P_{\mathbf{k}}^{\dagger}P_{\mathbf{k}} + \omega^2 Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}Q_{\mathbf{k}}), \quad (4.14)$$

где $P_{\mathbf{k}}$ и $Q_{\mathbf{k}}$ — канонически сопряженные операторы импульса и координаты для соответствующего осциллятора.

Чтобы найти необходимый оператор преобразования, переводящий исходный гамильтониан в новый, нужно просто в несколько приемов отгадать вид последнего, стараясь все время помнить об окончательном результате, к которому мы стремимся. Оказывается, удобно начинать рассмотрение, непосредственно отправляясь не от гамильтониана (4.12), а от так называемого *модельного гамильтониана*, который содержит дополнительное операторное слагаемое

$$H_1 = \sum_{k < k_c} \left(\frac{1}{2} P_{\mathbf{k}}^{\dagger} P_{\mathbf{k}} - M_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} \right), \quad (4.15)$$

где

$$M_{\mathbf{k}} = \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega k^2} \right)^{1/2}. \quad (4.16)$$

(Обратите внимание, что здесь и далее $\sum_{k < k_c}$ означает $\sum_{\mathbf{k} (k < k_c)}$.)

¹⁾ Для того чтобы убедиться, что (4.14) действительно гамильтониан простого гармонического осциллятора, положим, например, для обоих канонически сопряженных операторов $Q_{\mathbf{k}}$ и $P_{\mathbf{k}}$:

$$Q_{\mathbf{k}} = x = Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad P_{\mathbf{k}} = -i\hbar \frac{d}{dx} = P_{\mathbf{k}}^{\dagger}.$$

Тогда оператор (4.14) можно представить в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2.$$

Это в точности гамильтониан простого гармонического осциллятора, с которым мы встречаемся в элементарной квантовой механике [см., например, формулу (153) в ВМ при $m = 1$]. Мы взяли в этом простом примере операторы $Q_{\mathbf{k}}$ и $P_{\mathbf{k}}$ эрмитовыми (см. приложение I). Если бы так можно было сделать и в излагаемой нами теории, то мы могли бы гамильтониан записать не в виде (4.14), а в более простом виде:

$$\frac{1}{2}(P_{\mathbf{k}}^2 + \omega^2 Q_{\mathbf{k}}^2).$$

Однако здесь мы не можем так поступить и не требуем, чтобы операторы $P_{\mathbf{k}}$ и $Q_{\mathbf{k}}$ были эрмитовыми (хотя, разумеется, оператор (4.14) должен быть всегда эрмитовым). Такое предположение об операторах $P_{\mathbf{k}}$ и $Q_{\mathbf{k}}$ сказывается удобным, поскольку мы хотим $P_{\mathbf{k}}$ и $Q_{\mathbf{k}}$ связать с фурье-компонентами плотности $\rho_{\mathbf{k}}$, которые, как видно из (4.18), не являются эрмитовыми операторами.

Тем самым мы вводим в рассмотрение явно величины P_k и неявно величины Q_k (при $k < k_c$). Чтобы оператор (4.15) был эрмитов, наложим условия ¹⁾

$$P_k^\dagger = P_{-k}, \quad Q_k^\dagger = Q_{-k}; \quad (4.17)$$

последнее условие используется неявно. Эти условия показывают, что операторы P_k и Q_k не эрмитовы. Нетрудно видеть, что в точности такое же условие выполняется для операторов ρ_k , поскольку, согласно (4.5),

$$\rho_k^\dagger = \rho_k^* = \rho_{-k}. \quad (4.18)$$

Нам не требуется выяснять физический смысл дополнительного операторного слагаемого H_1 — мы можем к процедуре введения его в исходный гамильтониан отнестись как к чисто формальной процедуре, оправданной получаемыми результатами. Вместе с тем, конечно, нельзя не пояснить процедуру добавления H_1 , так как в результате этой процедуры мы увеличиваем число степеней свободы системы на число вводимых в исходный гамильтониан новых осцилляторных переменных, а именно на число, равное числу векторов k , лежащих в k -пространстве внутри сферы радиусом k_c :

$$\frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_c^3 = \frac{\Omega k_c^3}{6\pi^2}. \quad (4.19)$$

С другой стороны, мы здесь просто хотим по-другому описать движение электронов нашей системы, вводя явным образом в рассмотрение плазменные коллективные колебания. Следовательно, общее число степеней свободы нашего свободного электронного газа никак не может измениться: оно всегда фиксировано и равно $3N$. Поэтому, чтобы избежать этого увеличения числа степеней свободы, мы наложим на волновую функцию Ψ так называемые *дополнительные условия*

$$P_k \Psi = 0, \quad k < k_c. \quad (4.20)$$

Предположим теперь, что P_k и Q_k удовлетворяют следующим квантовым коммутационным соотношениям:

$$[P_k, Q_k] = -i\hbar \delta_{kk}. \quad (4.21)$$

¹⁾ Первое слагаемое в (4.15) эрмитово (см. приложение I) вне зависимости от того, выполняются ли условия (4.17) или нет; в эрмитовости второго слагаемого можно убедиться непосредственно, если воспользоваться формулами (4.17) и (4.18), а также сферической симметрией области допустимых значений векторов k в k -пространстве:

$$\left(\sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k \right)^\dagger = \sum_{k < k_c} M_k P_k \rho_k^* = \sum_{k < k_c} M_k P_{-k} \rho_{-k}^* = \sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k.$$

[соотношения (4.21) показывают, что величины P_k и Q_k , действительно, канонически сопряжены друг другу], таким образом, оператор P_k можно представить как дифференциальный оператор $-i\hbar\partial/\partial Q_k$. В этом представлении дополнительные условия (4.20) принимают следующий вид:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial Q_k} = 0, \quad k < k_c; \quad (4.22)$$

они просто показывают, что функция Ψ не содержит никаких Q_k , а является функцией, зависящей только от координат отдельных электронов. Совершенно ясно, что введение дополнительного операторного слагаемого H_1 в исходный гамильтониан никак не может повлиять на его собственные значения, ибо H_1 при действии на Ψ дает нуль, поэтому

$$(H + H_1)\Psi = H\Psi = E\Psi; \quad (4.23)$$

здесь значения E те же, что и в (4.13).

Следовательно, включение в гамильтониан дополнительного операторного слагаемого представляется математически законной процедурой¹⁾. Вместе с тем пока что мы не объяснили, чего можно добиться в результате этого. Действительно, чтобы что-то получить нетривиальное, произведем теперь унитарное каноническое преобразование нашего нового гамильтониана $H_0 + H_1$. Согласно приложению II, математически законно совершить любое такое преобразование. Здесь весь вопрос заключается в том, чтобы найти то преобразование, которое действительно приводит к важным результатам.

Унитарный оператор, о котором идет речь, мы будем искать в следующем виде:

$$U = \exp(iS/\hbar), \quad (4.24)$$

где

$$S = \sum_{k < k_c} M_k Q_k \rho_k. \quad (4.25)$$

Очевидно, что

$$U^\dagger = \exp(-iS^\dagger/\hbar), \quad (4.26)$$

и поэтому

$$S^\dagger = \sum_{k < k_c} M_k Q_k^\dagger \rho_k^* = \sum_{k < k_c} M_k Q_{-k} \rho_{-k} = S, \quad (4.27)$$

¹⁾ Отметим одну небольшую трудность, связанную с нормировкой функции Ψ . Поскольку функция Ψ не содержит переменных Q_k , интеграл от $|\Psi|^2$ по Q_k расходится, т. е. (строго говоря) функция Ψ ненормируема. Мы будем предполагать, что эту формальную трудность можно устранить, применяя известную процедуру «нормировки на ящик» (величины Q_k могут изменяться только в пределах ящика), а затем устремляя размеры этого ящика к бесконечности.

отсюда

$$U^\dagger = U^{-1}, \quad (4.28)$$

т. е. оператор U действительно унитарный.

Искомое преобразование (как и любое допустимое квантовомеханическое каноническое преобразование) переводит каждый оператор O , скажем, в оператор $O_{\text{нов}}$:

$$O_{\text{нов}} = U^{-1}OU; \quad (4.29)$$

волновая функция Ψ переходит при этом преобразовании в функцию $\Psi_{\text{нов}}$, причем для последней имеет место формула

$$\Psi_{\text{нов}} = U^{-1}\Psi = \exp(-iS/\hbar)\Psi. \quad (4.30)$$

Посмотрим теперь, как преобразует оператор U операторы важных физических величин. Прежде всего для операторов координат имеем совсем простые формулы

$$(\mathbf{r}_i)_{\text{нов}} = U^{-1}\mathbf{r}_iU = \mathbf{r}_i \quad (4.31)$$

и

$$(Q_k)_{\text{нов}} = U^{-1}Q_kU = Q_k; \quad (4.32)$$

эти формулы справедливы, поскольку \mathbf{r}_i и Q_k коммутируют с U . Кроме того, имеем

$$(\rho_k)_{\text{нов}} = U^{-1}\rho_kU = \rho_k. \quad (4.33)$$

Другими словами, величины \mathbf{r}_i , Q_k и ρ_k не меняются при рассматриваемом преобразовании. Это не так для операторов импульсов P_k и \mathbf{p}_i . Действительно, вследствие (4.21) имеем

$$[P_k, U] = -i\hbar \frac{\partial U}{\partial Q_k}, \quad (4.34)$$

так что

$$\begin{aligned} (P_k)_{\text{нов}} &= U^{-1}P_kU = P_k + U^{-1}[P_k, U] = \\ &= P_k - i\hbar U^{-1} \frac{\partial U}{\partial Q_k} = P_k + M_k \rho_k. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Совершенно аналогично если p_{ix} , p_{iy} , p_{iz} — декартовы компоненты вектора \mathbf{p}_i , а x_i , y_i , z_i — вектора \mathbf{r}_i , то мы имеем

$$[p_{ix}, U] = -i\hbar \frac{\partial U}{\partial x_i} \quad (4.36)$$

и т. д.; отсюда легко получаем

$$\begin{aligned} (p_{ix})_{\text{нов}} &= U^{-1} p_{ix} U = p_{ix} + U^{-1} [p_{ix}, U] = \\ &= p_{ix} - i\hbar U^{-1} \frac{\partial U}{\partial x_i} = p_{ix} + \frac{\partial S}{\partial x_i} = \\ &= p_{ix} - i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k_x \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Следовательно,

$$(p_i)_{\text{нов}} = p_i - i \sum_{k < k_c} M_k Q_k \mathbf{k} \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i). \quad (4.38)$$

Отметим, что, в силу дополнительных условий (4.20), находим

$$U^{-1} P_k U U^{-1} \Psi = 0, \quad k < k_c, \quad (4.39)$$

или

$$(P_k + M_k \rho_k) \Psi_{\text{нов}} = 0, \quad k < k_c, \quad (4.40)$$

так что импульсы P_k оказываются довольно просто связанными с фурье-компонентами плотности ρ_k при $k < k_c$, которые (как мы ожидаем) колеблются, грубо говоря, с плазменной частотой ω_p .

Найдем теперь преобразованный гамильтониан

$$H_{\text{нов}} = U^{-1} (H + H_1) U \equiv \mathcal{H}, \quad (4.41)$$

где

$$\begin{aligned} H + H_1 &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_k M_k^2 (\rho_k^* \rho_k - N) + \\ &+ \sum_{k < k_c} \left(\frac{1}{2} P_k^\dagger P_k - M_k P_k^\dagger \rho_k \right). \end{aligned} \quad (4.42)$$

При раскрытии этой формулы рассмотрим сначала первое слагаемое в правой части (4.42) и используем для него тривиальное соотношение

$$p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2, \quad (4.43)$$

причем для отдельного слагаемого в этом соотношении, в силу (4.37), можно получить

$$\begin{aligned} (p_{ix})_{\text{нов}}^2 &= \left[p_{ix} - i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k_x \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 = \\ &= p_{ix}^2 - i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k_x [p_{ix} \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i) + \exp(-ik \cdot \mathbf{r}_i) p_{ix}] - \\ &- \sum_{k, l < k_c} M_k M_l Q_k Q_l k_x l_x \exp[-i(k+l) \cdot \mathbf{r}_i]. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Далее,

$$[p_{ix}, \exp(-ik \cdot r_i)] = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \exp(-ik \cdot r_i) = -\hbar k_x \exp(-ik \cdot r_i), \quad (4.45)$$

так что

$$\exp(-ik \cdot r_i) p_{ix} = p_{ix} \exp(-ik \cdot r_i) + \hbar k_x \exp(-ik \cdot r_i); \quad (4.46)$$

следовательно,

$$\begin{aligned} (p_{ix})_{\text{нов}}^2 &= p_{ix}^2 - i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k_x (2p_{ix} + \hbar k_x) \exp(-ik \cdot r_i) - \\ &- \sum_{k, l < k_c} M_k M_l Q_k Q_l k_x l_x \exp[-i(k+l) \cdot r_i]. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Формула (4.47)¹⁾ сразу дает

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right)_{\text{нов}} &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{i}{2m} \sum_i \sum_{k < k_c} M_k Q_k k \cdot (2p_i + \hbar k) \times \\ &\times \exp(-ik \cdot r_i) - \\ &- \frac{1}{2m} \sum_i \sum_{k, l < k_c} M_k M_l Q_k Q_l k \cdot l \exp[-i(k+l) \cdot r_i]. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Второе слагаемое в правой части (4.42), представляющее межэлектронное кулоновское взаимодействие, коммутирует с U и поэтому не меняется при преобразовании; его удобно переписать в следующем виде:

$$\frac{1}{2} \sum_k M_k^2 (\rho_k^* \rho_k - N) = H_{\text{с.г.}} + \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} M_k^2 (\rho_k^* \rho_k - N), \quad (4.49)$$

где

$$H_{\text{с.г.}} = \frac{1}{2} \sum_{k > k_c} M_k^2 (\rho_k^* \rho_k - N). \quad (4.50)$$

Как мы покажем дальше, этот оператор описывает короткодействующую часть кулоновского межэлектронного взаимодействия.

Третье слагаемое в правой части (4.42) можно преобразовать, используя формулу (4.35), согласно которой

$$\begin{aligned} (P_k^\dagger P_k)_{\text{нов}} &= (P_k^\dagger + M_k \rho_k^*) (P_k + M_k \rho_k) = \\ &= P_k^\dagger P_k + M_k (P_k^\dagger \rho_k + P_k \rho_k^*) + M_k^2 \rho_k^* \rho_k. \end{aligned} \quad (4.51)$$

¹⁾ При учете (4.43). — Прим. перев.

Далее, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k < k_c} M_k (P_k^\dagger \rho_k + P_k \rho_k^*) &= \sum_{k < k_c} M_k (P_k^\dagger \rho_k + P_{-k} \rho_{-k}^*) = \\ &= 2 \sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k; \end{aligned} \quad (4.52)$$

при получении последней формулы мы воспользовались формулами (4.17) и (4.18), а также сферической симметрией области допустимых значений векторов \mathbf{k} в \mathbf{k} -пространстве. Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\sum_{k < k_c} \frac{1}{2} P_k^\dagger P_k \right)_{\text{нов}} &= \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} P_k^\dagger P_k + \\ &+ \sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k + \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} M_k^2 \rho_k^* \rho_k. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Наконец, мы имеем

$$(M_k P_k^\dagger \rho_k)_{\text{нов}} = M_k \rho_k (P_k^\dagger + M_k \rho_k^*) \quad (4.54)$$

и

$$\left(- \sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k \right)_{\text{нов}} = - \sum_{k < k_c} M_k P_k^\dagger \rho_k - \sum_{k < k_c} M_k^2 \rho_k^* \rho_k. \quad (4.55)$$

Новый гамильтониан \mathcal{H} представляет собой сумму операторных слагаемых (4.48), (4.49), (4.53) и (4.55); для него мы имеем формулу

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{i}{2m} \sum_i \sum_{k < k_c} M_k Q_k \mathbf{k} \cdot (2\mathbf{p}_i + \hbar \mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \\ &+ \frac{1}{2m} \sum_i \sum_{k, l < k_c} M_k M_l Q_k Q_{-l} i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}_i] + \\ &+ H_{\text{s.r.}} - \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2 N}{\Omega k^2} + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} P_k^\dagger P_k. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Здесь в третьей сумме в правой части мы сделали замену переменных суммирования $\mathbf{l} \rightarrow -\mathbf{l}$. Эту сумму можно представить как составленную из слагаемых двух типов: слагаемых с $\mathbf{k} = \mathbf{l}$ и слагаемых с $\mathbf{k} \neq \mathbf{l}$. Слагаемые первого типа дают следующий вклад:

$$\frac{N}{2m} \sum_{k < k_a} M_k^2 Q_k Q_{-k} k^2 = \frac{2\pi N e^2}{\Omega m} \sum_{k < k_a} Q_k Q_{-k} = \frac{1}{2} \omega_p^2 \sum_{k < k_a} Q_k^\dagger Q_k. \quad (4.57)$$

Используя (4.57), запишем формулу (4.56) в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (P_k^\dagger P_k + \omega_p^2 Q_k^\dagger Q_k) - \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2 N}{\Omega k^2} + H_{\text{a. r.}} + H_{\text{int}} + K, \quad (4.58)$$

где

$$H_{\text{int}} = -\frac{i}{2m} \sum_l \sum_{k < k_c} M_k Q_k k \cdot (2p_l + \hbar k) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l) \quad (4.59)$$

и

$$K = \frac{1}{2m} \sum_i \sum_{\substack{k, l < k_c \\ k \neq l}} M_k M_l Q_k Q_l i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}_i]. \quad (4.60)$$

Здесь важно отметить, что пока нами не было сделано никаких приближений при переходе от старого гамильтониана (4.11) к новому гамильтониану (4.58). Новый гамильтониан (4.58) совершенно верный (конечно, если выполняются вышеуказанные дополнительные условия) и содержит в виде слагаемых требуемые плазменные осцилляторные гамильтонианы, а также остаточное короткодействующее межэлектронное взаимодействие. Правда, новый гамильтониан содержит крайне громоздкие члены — операторные слагаемые H_{int} и K , а потому успех рассматриваемого здесь метода канонического преобразования целиком определяется нашими успехами в обработке именно этих членов

Хорошее приближение можно получить, если операторное слагаемое K вообще опустить. Дело в том, что общий член суммы по \mathbf{k} и \mathbf{l} в операторе K содержит величины

$$\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{l}} = \sum_i \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}_i],$$

а они, как можно ожидать, при $\mathbf{k} \neq \mathbf{l}$ очень малы по сравнению с $\rho_0 (= N)$; в (4.58) члены с ρ_0 были выписаны отдельно. Причина малости указанных величин просто состоит в том, что $\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{l}}$ при $\mathbf{k} \neq \mathbf{l}$ является суммой (по всем электронам) фазовых множителей вида $\exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}_i]$, т. е., другими словами, суммой комплексных чисел, по модулю равных единице. Электроны хаотически распределены в пространстве, поэтому $\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{l}}$ является суммой большого числа единичных векторов на комплексной плоскости со случайно заданными направлениями. Совершенно ясно, что эта сумма должна быть малой по сравнению с N , поскольку для всякого отдельного вектора в сумме будет иметься

такой, направление которого почти противоположно направлению первоначального вектора, следовательно, в сумме эти два вектора почти уничтожат друг друга. Приближение, заключающееся в отбрасывании операторного слагаемого K из гамильтониана, известно как *приближение хаотических фаз*; последнее впервые появилось в классической теории плазменных колебаний, но теперь широко используется во многих других разделах теории многоэлектронных систем.

Операторное слагаемое H_{int} по тем же причинам (как K) опустить нельзя из-за наличия в нем импульсов p_i . Для любого фазового множителя $\exp(-ik \cdot r_i)$ всегда найдется такой, который с большой степенью точности равен и противоположен ему, однако совершенно неправдоподобно, чтобы соответствующие им импульсы оказались одинаковыми. Бом и Пайнс выяснили, в чем состоит значение слагаемого H_{int} в гамильтониане (4.58), прибегнув еще к одному унитарному преобразованию, которое почти полностью исключает из этого гамильтониана слагаемое H_{int} . Это преобразование слишком сложно, и мы не будем его здесь описывать; заметим только, что при применении его к гамильтониану (4.58) первые два слагаемых заменяются на следующие два слагаемых:

$$\sum \frac{p_i^2}{2m} \left(1 - \frac{\beta^3}{6}\right) + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (P_k^\dagger P_k + \omega_k^2 Q_k^\dagger Q_k) \quad (4.61)$$

и

$$\beta = k_c / k_F, \quad (4.62)$$

причем частоты ω_k даются (с точностью до членов второго порядка малости по k) классической дисперсионной формулой (4.2). Ниже мы покажем, что $\beta \approx 0,7$ для Na, поэтому изменение кинетической энергии отдельного электрона оказывается порядка 6% или 0,01 ридберг на электрон. Как мы отмечали выше, дисперсией плазменных колебаний можно пренебречь, однако изменениями нулевой энергии осцилляторов при замене ω_p на ω_k пренебрегать нельзя; они компенсируют изменения кинетической энергии отдельных электронов. Отсюда можно заключить, что влияние H_{int} если и не полностью пренебрежимо, то, во всяком случае, крайне мало. Ради простоты мы поэтому вообще опустим в гамильтониане (4.58) операторное слагаемое H_{int} , после этого получим следующий *приближенный* гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (P_k^\dagger P_k + \omega_p^2 Q_k^\dagger Q_k) - \sum_{k < k_c} \frac{2\pi e^2 N}{\Omega k^2} + H_{\text{s. r.}}, \quad (4.63)$$

разумеется, не надо забывать о дополнительных условиях (4.40).

Гамильтониан (4.63) описывает систему, состоящую из набора плазменных осцилляторов, а также из набора частиц, или, более точно, *квазичастиц*, взаимодействие которых, однако, не является кулоновским, а описывается оператором $H_{s.r.}$. Третье слагаемое в (4.63) есть постоянная, которая представляет собой ту часть электронной собственной энергии, которая не связана с плазменными коллективными колебаниями.

Рассмотрим подробнее взаимодействие $H_{s.r.}$. Используя формулу (4.50), его можно записать в виде

$$\begin{aligned} H_{s.r.} &= \sum_{k > k_c} \frac{1}{2} M_k^2 (\rho_k^* \rho_k - N) = \\ &= \sum_{i, j \neq i} \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \exp [ik \cdot (r_i - r_j)]. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Элементарное преобразование (см. § 5 гл. 10 в ВМ)¹⁾ показывает, что для данного взаимодействия справедлива также следующая формула:

$$H_{s.r.} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} F(k_c r_{ij}), \quad (4.65)$$

где

$$F(k_c r) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{k_c r} \frac{\sin x}{x} dx. \quad (4.66)$$

Таким образом, потенциальная энергия эффективного взаимодействия между двумя частицами, находящимися на расстоянии r друг от друга, равна не e^2/r , а величине

$$\frac{e^2}{r} F(k_c r); \quad (4.67)$$

это потенциальная энергия *экранированного кулоновского взаимодействия*, которое фактически равно нулю при $k_c r > 2$. Другими словами, эффективный радиус взаимодействия оказывается порядка $2k_c^{-1}$, или, как мы увидим дальше, порядка 2 или 3 Å.

Разумеется, законность использования приближенного гамильтониана (4.63) целиком *определяется* тем, будет ли длина k_c^{-1} порядка 1 Å или больше; в то же время, чтобы оператор $H_{s.r.}$ действительно описывал короткодействующее взаимодействие, мы должны считать длину k_c^{-1} порядка 1 Å или меньше. Отсюда очевидно, что оптимальным значением k_c^{-1} яв-

¹⁾ См. примечание переводчика в конце этой главы. — *Прим. перев.*

ляется значение порядка 1 \AA , как это действительно и имеет место в классической теории. Ниже мы покажем, что такого же порядка величина $\hbar c^{-1}$ получается также и в квантовомеханической теории.

§ 3. Энергия основного состояния

Как мы уже отмечали, собственные значения гамильтониана не меняются при его каноническом преобразовании (в противном случае преобразованием нельзя было бы пользоваться). Это легко видеть, так как из уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi$$

мы непосредственно получаем уравнение

$$U^{-1}HUU^{-1}\Psi = EU^{-1}\Psi, \quad (4.68)$$

или же уравнение

$$\mathcal{H}\Psi_{\text{нов}} = E\Psi_{\text{нов}}, \quad (4.69)$$

в которое входит то же самое E , что и в исходное уравнение Шредингера. В дальнейшем мы будем интересоваться только основным состоянием, следовательно, в (4.69) будем считать, что $\Psi_{\text{нов}}$ и E — соответственно волновая функция и энергия основного состояния (система, пребывая в нем, находится при абсолютном нуле температур)

Поскольку \mathcal{H} дается формулой (4.63), уравнение (4.69) оказывается с разделяющимися переменными. Функцию $\Psi_{\text{нов}}$ можно записать в виде произведения некоторой функции, зависящей от плазменных координат, и функции, зависящей от координат частиц. Плазменные осцилляторы будут, конечно, находиться в их основных состояниях, а поскольку взаимодействие частиц короткодействующее, то в первом приближении вполне допустимо рассматривать частицы как независимые. Поэтому приближенно мы можем положить

$$\Psi_{\text{нов}} = G(\dots Q_k \dots) \Phi_0(\dots x_i \dots). \quad (4.70)$$

Здесь G — произведение волновых функций основных состояний гармонических осцилляторов, а Φ_0 , как обычно, — однодетерминантная функция, составленная из свободных одноэлектронных функций.

Энергия основного состояния приближенно разбивается, таким образом, на сумму энергий нулевых колебаний плазменных осцилляторов (по $1/2 \hbar \omega_p$ на каждый осциллятор) и сумму энергий частиц. Обозначая в рассматриваемом приближении через

$E_{\text{ВР}}$ энергию, приходящуюся на один электрон, получаем

$$\begin{aligned} E &= NE_{\text{ВР}} = \\ &= NE_{\text{F}} + \sum_{k < k_c} \left(\frac{\hbar\omega_p}{2} - \frac{2\pi e^2 N}{\Omega k^2} \right) + \langle \Phi_0 | H_{\text{s.r.}} | \Phi_0 \rangle; \end{aligned} \quad (4.71)$$

последнее слагаемое — энергия первого порядка теории возмущений по малости $H_{\text{s.r.}}$ (или, другими словами, обменная энергия).

Заменяя сумму интегралом, второе слагаемое в правой части (4.71) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{\Omega}{8\pi^3} \int_0^{k_c} \left(\frac{\hbar\omega_p}{2} - \frac{2\pi e^2 N}{\Omega k^2} \right) 4\pi k^2 dk = \frac{\Omega \hbar\omega_p k_c^3}{12\pi^2} - \frac{Ne^2 k_c}{\pi}. \quad (4.72)$$

Заметим, что, согласно (3.65),

$$k_{\text{F}}^3 = \frac{3\pi^2 N}{\Omega}, \quad (4.73)$$

так что, используя наше прежнее обозначение $\beta = k_c/k_{\text{F}}$, правую часть (4.72) можно записать в виде

$$\frac{N\hbar\omega_p}{4} \beta^3 - \frac{Ne^2 k_{\text{F}}}{\pi} \beta. \quad (4.74)$$

Гамильтониан $H_{\text{s.r.}}$, определяемый (4.64), отличается от полного гамильтониана кулоновского взаимодействия H' , определяемого (3.60), только тем, что для $H_{\text{s.r.}}$ при суммировании по \mathbf{k} надо учитывать условие $k > k_c$. Поэтому мы можем вычислить величину $\langle \Phi_0 | H_{\text{s.r.}} | \Phi_0 \rangle$ в точности тем же способом, каким в § 5 гл. 3 мы вычисляли величину $\langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle$ (надо только иначе провести окончательное интегрирование). Так, мы получим следующую формулу:

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{s.r.}} | \Phi_0 \rangle = - \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\substack{p, q \\ (p, q < k_{\text{F}} \\ |p-q| > k_c)}} \frac{1}{|p-q|^2}; \quad (4.75)$$

заменяя в ней обе суммы интегралами, найдем далее

$$\langle \Phi_0 | H_{\text{s.r.}} | \Phi_0 \rangle = - \frac{4\pi e^2}{\Omega} \left(\frac{\Omega}{8\pi^3} \right)^2 \iint \frac{dp dq}{|p-q|^2}, \quad (4.76)$$

причем здесь интегрирование ведется только по области

$$p, q < k_{\text{F}}, \quad |p-q| > k_c.$$

Вычислить получившийся интеграл довольно просто, хотя это и требует некоторых усилий (см. § 6 гл. 10 в ВМ)¹⁾; здесь мы просто приведем окончательный результат вычисления

$$\langle \Phi_0 | H_{s,r} | \Phi_0 \rangle = -\frac{3Ne^2k_F}{4\pi} \left(1 - \frac{4\beta}{3} + \frac{\beta^2}{2} - \frac{\beta^4}{48} \right). \quad (4.77)$$

Подставляя (4.77) и (4.74) в (4.71), получаем для средней энергии, приходящейся на один электрон, формулу

$$E_{BP} = E_F + \frac{\hbar\omega_p}{4} \beta^3 - \frac{e^2k_F}{\pi} \beta - \frac{3e^2k_F}{4\pi} \left(1 - \frac{4\beta}{3} + \frac{\beta^2}{2} - \frac{\beta^4}{48} \right). \quad (4.78)$$

Выражая энергию в ридбергах, а длину — в боровских единицах длины, а также используя формулы (3.65), (3.67), (3.68) и (4.10), мы окончательно приходим к следующей важной формуле:

$$\begin{aligned} E_{BP} &= \frac{2,21}{r_s^2} + \frac{\sqrt{3}}{2r_s^{3/2}} \beta^3 - \frac{0,916}{r_s} \left(1 + \frac{\beta^2}{2} - \frac{\beta^4}{48} \right) = \\ &= \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} - \frac{0,458}{r_s} \beta^2 + \frac{0,866}{r_s^{3/2}} \beta^3 + \frac{0,019}{r_s} \beta^4. \end{aligned} \quad (4.79)$$

За исключением сделанного предположения о порядке величины параметра β , в остальном его можно считать совершенно произвольным и выбрать так, чтобы он минимизировал энергию E_{BP} , определяемую (4.79). Следует помнить, однако, что параметр β , кроме того что фиксирует число плазменных переменных, определяет также число дополнительных условий, которые нужно учитывать при любой процедуре минимизации, а мы пренебрегли дополнительными условиями, когда строили нашу приближенную волновую функцию (4.70). Бом, Хуанг и Пайнс²⁾ утверждают, однако, что на волновую функцию основного состояния дополнительные условия не оказывают никакого влияния; мы за неимением лучшего примем это на веру.

Отбрасывая в E_{BP} последнее слагаемое, которое имеет меньший порядок величины, чем порядок величины энергии, отвечающей H_{int} , мы получаем следующее выражение для производной по β :

$$\frac{\partial E_{BP}}{\partial \beta} = \frac{2,598}{r_s^{3/2}} \beta^2 - \frac{0,916}{r_s} \beta. \quad (4.80)$$

¹⁾ См примечание переводчика в конце этой главы. — *Прим. перев.*

²⁾ Bohm D., Huang K., Pines D., Phys. Rev., 107, 71 (1957).

Приравнивая эту производную нулю, находим далее

$$\beta = 0,353r_s^{1/2} \quad (4.81)$$

или

$$k_c = 0,353r_s^{1/2}k_F = 0,677r_s^{-1/2}, \quad (4.82)$$

где r_s выражено в боровских единицах. В случае натрия $r_s = 4$ боровским единицам; следовательно, $\beta = 0,71$ и $k_c^{-1} = 2,95$ боровских единиц $= 1,56 \text{ \AA}$. Это значение согласуется с нашими прежними оценками порядка величины k_c .

Конечно, $E_{\text{ЗР}}$ не является в действительности полной энергией на один электрон, поскольку при вычислении ее не учитывалось влияние гамильтониана $H_{s, r}$ на вид волновой функции. Иначе говоря, в $E_{\text{ЗР}}$ учитывается только энергия *первого порядка*, происходящая от взаимодействия $H_{s, r}$. Приступим теперь к рассмотрению поправок высших порядков.

§ 4. Корреляционная энергия¹⁾

В результате кулоновского отталкивания, действующего между электронами, возникают такие корреляции в движении этих электронов, что вероятность найти два каких-либо электрона по соседству друг с другом оказывается малой. Эти корреляции в относительном движении электронов называются *кулоновскими корреляциями*, их не надо путать с другими корреляциями, обусловленными принципом Паули. Например, в методе Хартри — Фока учитываются последние корреляции, но вовсе не учитываются кулоновские.

Корреляционную энергию определяют как *разность полной энергии, вычисленной с учетом влияния всех кулоновских корреляций, и хартри-фоковской энергии*. Обозначим корреляционную энергию, в среднем приходящуюся на один электрон, через W .

Используя результаты предыдущего параграфа, мы можем сказать, что *крупномасштабные* корреляции нами были учтены при введении плазменных колебаний, а *мелкомасштабные* кулоновские корреляции, обязанные своим происхождением гамильтониану $H_{s, r}$, нами отбрасывались. Другими словами, энергия $E_{\text{ЗР}}$ уже включает в себя часть корреляционной энергии, которую мы будем называть *крупномасштабной корреляционной энергией* и обозначать W_1 (в расчете на один электрон). Остальную корреляционную энергию, не включаемую в $E_{\text{ЗР}}$, мы будем называть *мелкомасштабной корреляционной энергией* и обозначать W_s .

¹⁾ См. элементарное изложение этого вопроса в § 6.3, 9.5 и 10.7 в ВМ.

1. Крупномасштабная корреляционная энергия

Хартри-фоковская энергия в расчете на один электрон, согласно (3.79), равна (в ридбергах)

$$E_{\text{HF}} = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s}; \quad (4.83)$$

вычитая эту энергию из энергии $E_{\text{ВР}}$, имеем

$$W_1 = E_{\text{ВР}} - E_{\text{HF}} = -\frac{0,458}{r_s} \beta^2 + \frac{0,866}{r_s^{3/2}} \beta^3 + \frac{0,019}{r_s} \beta^4. \quad (4.84)$$

Подставив сюда значение β , определяемое (4.81), получим

$$W_1 = -0,019 + 0,0003r_s, \quad (4.85)$$

т. е. отрицательную величину, как это и следовало ожидать, потому что корреляционная энергия должна быть отрицательной (истинная полная энергия должна лежать ниже хартри-фоковской приближенной энергии), а W_1 — просто часть этой энергии. Параметр β нами выбран так, что он дает наименьшее возможное значение энергии $E_{\text{ВР}}$, т. е. *наибольшее* значение энергии — W_1 . Такая минимизация разумна, так как она обеспечивает получение наилучшего возможного приближения к полной энергии, если идти со стороны хартри-фоковской энергии и не производить учета неприятных мелкомасштабных корреляций.

2. Мелкомасштабная корреляционная энергия

Выше уже отмечалось, что энергия $E_{\text{ВР}}$ содержит только поправку *первого порядка* по $N_{s.r.}$. Это происходит оттого, что волновая функция частиц Φ_0 , определяемая (4.70), является однодетерминантной функцией, составленной из одноэлектронных функций свободных электронов. Такая функция правильна только в случае невзаимодействующих частиц. На самом деле, волновая функция частиц является бесконечной суммой отдельных однодетерминантных функций с коэффициентами, определяемыми видом $N_{s.r.}$. Как именно представлять эту волновую функцию в указанном виде, было пояснено в § 6 гл. 3, правда, теперь в качестве возмущения мы берем не полное кулоновское взаимодействие, а только его короткодействующую часть. Так, мы нашли, что энергия второго порядка теории возмущений, когда возмущением является полное кулоновское межэлектронное взаимодействие, расходится, но теперь наше новое взаимодействие короткодействующее и мы можем ожидать, что наша новая энергия второго порядка в рассматриваемой здесь теории возмущений не будет расходиться, более того, она оказывается очень маленькой. Предваряя этот результат, мы будем считать,

что мелкомасштабная корреляционная энергия в расчете на один электрон дается простой формулой

$$W_s = -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H_{s.r.} | \Phi_0 \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (4.86)$$

причем здесь использованы те же обозначения, что и в формуле (3.80).

Поскольку, как на это уже указывалось при выводе формулы (4.75), гамильтониан $H_{s.r.}$, определяемый (4.64), отличается от гамильтониана полного кулоновского взаимодействия H' , определяемого (3.60), тем, что в нем сумма по k распространяется только на значения $k > k_c$, а не на все значения k , то в данном случае можно непосредственно использовать все формулы § 6 гл. 3, просто вводя в них везде ограничения $k > k_c$. Таким образом, используя операторы рождения и уничтожения для одноэлектронных функций свободных электронов, в соответствии с (3.81) получаем

$$\langle \Phi_n | H_{s.r.} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\substack{p, q, k (k > k_c) \\ \sigma, \sigma'}} \frac{2\pi e^2}{k^2} \langle \Phi_n | c_{p+k, \sigma}^\dagger c_{q-k, \sigma'}^\dagger c_{q\sigma} c_{p\sigma} | \Phi_0 \rangle. \quad (4.87)$$

В § 6 гл. 3 (поскольку там мы хотели только показать, что $\Delta E^{(2)}$ расходится) мы рассмотрели вклад, происходящий от корреляций электронов с антипараллельными спинами, и увидели, что этот вклад действительно расходится. Ниже мы снова ограничимся рассмотрением только вклада от корреляций электронов с антипараллельными спинами. Теперь такое ограничение требуется оправдать, ибо наша конечная цель состоит в получении числового значения для W_s . Следует обратить внимание на упоминавшиеся выше корреляции, которые связаны не с кулоновским взаимодействием, а с принципом Паули; так как мы используем однодетерминантные волновые функции, то тем самым учитываем эти корреляции. Последние могут быть только между электронами с параллельными спинами, а суммарный эффект их сводится к тому, что всякий электрон при его движении оказывается как бы окруженным пустой сферической полостью, которую называют *обменной, или фермиевской, дыркой*¹⁾ (при рассмотрении вблизи нашего электрона распределения электронов со спинами, параллельными спину выделенного электрона). Радиус фермиевской дырки, грубо говоря, порядка r_s , т. е. он порядка радиуса экранирования, равно примерно k_c^{-1} для короткодействующего взаимодействия в случае реально

¹⁾ Подробности см. в § 6.3 и 7.6 в ВМ.

встречающихся плотностей электронов в металлах¹⁾. Следовательно, электроны с параллельными спинами исключительно вследствие принципа Паули редко когда будут находиться на малых расстояниях друг от друга, а поэтому учитывать для них эффекты короткодействующего взаимодействия не нужно. Именно в силу сказанного мы пренебрегаем вкладом от взаимодействий электронов с параллельными спинами в энергию W_s , которая, согласно (3.88), дается формулой

$$W_s = - \frac{16\pi^2 e^4 m}{N\hbar^2 \Omega^2} \sum_{p, q, k} \frac{1}{k^4 k \cdot (p - q + k)}, \quad (4.88)$$

здесь $p, q < k_F$, $k > k_c$ и, кроме того, $|p + k|$, $|q - k| > k_F$. Формула (4.88) отличается от формулы (3.88) только тем, что теперь имеется условие $k > k_c$.

Переходя в (4.88) от сумм к интегралам, в точности так же как в (3.90), приходим к формуле

$$W_s = - \frac{3}{16\pi^5} \int \frac{dk}{k^4} \int dq \int \frac{dp}{k \cdot (p - q + k)}, \quad (4.89)$$

здесь интегрирования производятся по области $p, q < 1$, $k > \beta$ и, кроме того, $|p + k|$, $|q - k| > 1$, поскольку $k_c = \beta$ (в единицах k_F). Непосредственно из рассмотрения формулы (4.89) очевидно, что в ней нет никаких логарифмических расходимостей при $k = 0$, поскольку область вблизи $k = 0$ вообще исключена из интегрирования.

Интеграл в (4.89) не будем рассчитывать непосредственно. Вместо этого используем тот же способ, который мы применяли ранее при установлении расходимости интеграла (3.90); тогда мы приближенно представляли величину W_s в следующем виде:

$$W_s = A \ln r_s + B, \quad (4.90)$$

где A и B — постоянные. Мы предполагаем, что²⁾ $\beta \ll 1$, поэтому основной вклад в рассматриваемый интеграл будет происходить от области $k \approx \beta$, для которой $p \approx 1$, $q \approx 1$. Испол-

¹⁾ Согласно (4.82), имеем. $k_c^{-1} \approx 2$ при $r_s = 2$ и $k_c^{-1} \approx 3$ при $r_s = 4$ (все в боровских единицах). Необходимо, однако, заметить, что $k_c^{-1} \approx 0,15$ при $r_s = 0,01$, а при $r_s \rightarrow 0$ радиус фермиевской дырки становится пренебрежимо малым по сравнению с радиусом экранирования короткодействующего взаимодействия. Следует ожидать поэтому, что приближение, используемое нами, непригодно в пределе высокой плотности электронов.

²⁾ При β , даваемом (4.81), и при значениях r_s , встречающихся в реальных металлах, это, строго говоря, неверно. Например, $\beta = 0,7$ для натрия. Однако маловероятно, чтобы это могло повлиять на вид логарифмического члена.

зуя асимптотические формулы (3.97) и (3.100), получаем

$$\int d\mathbf{q} \int \frac{d\mathbf{p}}{k \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})} \approx (2\pi)^2 k \int_0^1 y dy \int_0^1 \frac{x dx}{x+y}; \quad (4.91)$$

после подстановки формулы (4.91) в (4.89) будем иметь

$$\begin{aligned} W_s &\approx -\frac{3(2\pi)^2}{16\pi^5} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^3} \int_0^1 y dy \int_0^1 \frac{x dx}{x+y} = \\ &= -\frac{3}{\pi^2} \int_{\beta}^1 \frac{dk}{k} \int_0^1 y dy \int_0^1 \frac{x dx}{x+y} + \delta = \frac{2}{\pi^2} (1 - \ln 2) \ln \beta + \delta. \end{aligned} \quad (4.92)$$

При этом мы произвольно провели обрезание интеграла по k на верхнем пределе, равном 1, добавив при этом для компенсации некоторую постоянную δ , которая, по-видимому, мала.

Предполагая, что

$$\beta \sim r_s^{1/2}, \quad (4.93)$$

как в (4.81), причем величина постоянной пропорциональности совершенно несущественна, так как мы рассматриваем только логарифмический член, из (4.92) получаем

$$W_s \approx \frac{1}{\pi^2} (1 - \ln 2) \ln r_s + B = 0,0311 \ln r_s + B, \quad (4.94)$$

здесь B — некоторая новая постоянная. Непосредственное вычисление интеграла (4.89) довольно утомительно. Оно было проведено Пайнсом; здесь мы просто приведем полученное им значение B :

$$B = -0,091. \quad (4.95)$$

Пайнс, кроме того, вычислил дополнительный малый член, пропорциональный r_s , которым, однако, мы будем пренебрегать. Когда мы также пренебрежем малым членом, пропорциональным r_s , в выражении (4.85) для энергии W_1 , то окончательно получим формулу

$$W = W_1 + W_s = 0,0311 \ln r_s - 0,110. \quad (4.96)$$

После дальнейшего уточнения теории и более аккуратного учета взаимодействия между электронами и плазменными колебаниями Нозьер и Пайнс¹⁾ получили слегка подправленную формулу

$$W = 0,0311 \ln r_s - 0,115. \quad (4.97)$$

¹⁾ Nozières P., Pines D., Phys Rev., 111, 442 (1958).

Вряд ли изменения в значении аддитивной постоянной действительно существенны, однако именно эту формулу мы будем сравнивать с формулой, которую получим позже в гл. 9, непосредственно используя теорию возмущений, в которой в качестве возмущения рассматривается полное кулоновское межэлектронное взаимодействие.

Формула (4.97) определенно неверна в пределе очень больших или очень малых плотностей электронов, однако для плотностей электронов в реальных металлах по формуле (4.97) находят для энергии W значения порядка тех, которые дают расчеты когезионной энергии. Для натрия, например, $r_s = 4$ (в боровских единицах) и по формуле (4.97) мы получаем значение $W = -0,072$ ридберг, сравнимое с значением $-0,075$ ридберг, даваемым формулой Вигнера (см. стр. 273 в ВМ),

$$W = -\frac{0,88}{r_s + 7,8}; \quad (4.98)$$

формулу (4.98) успешно используют вот уже много лет при расчетах когезионной энергии.

Со строго математической точки зрения описанный расчет корреляционной энергии имеет много дефектов; тем не менее он, несомненно, самый простой из всех имеющихся. Этот расчет по сравнению с другими расчетами, математически более разработанными, имеет одно важное преимущество, заключающееся в том, что он опирается на простую физическую картину эффектов межэлектронных взаимодействий.

Даже в качественном отношении это ценно; следует подчеркнуть, однако, что теория плазменных колебаний дала, кроме того, большое количество полезных количественных и полуколичественных результатов и оценок (в частности, в зонной теории металлов и в теории прохождения электронов через металл), которые мы здесь не будем обсуждать. Также мы не будем здесь останавливаться на различных попытках развить на основе изложенной более обоснованную теорию, а также расширить область применения изложенной здесь теории плазменных колебаний. Все такие попытки очень сложны, и они очень мало что дают для теории корреляционной энергии, которой мы здесь главным образом интересуемся. Дальнейшие замечания о теории плазменных колебаний мы сделаем позже, в конце гл. 9.

Примечание переводчика

ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНТЕГРАЛОВ В ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

1. Формула (4.65) получается из формулы (4.64) следующим образом. Переходя от суммы к интегралу и используя сферические координаты (с осью oz , направленной вдоль вектора $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$), мы непосредственно получаем

$$\begin{aligned} \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} \exp [ik \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] &= \frac{4\pi^2 e^2}{(2\pi)^3} \int_{k_c}^{+\infty} dk \int_{-1}^{+1} d\xi e^{ikr_{ij}\xi} = \\ &= \frac{e^2}{\pi} \int_{k_c}^{+\infty} dk \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} = \frac{e^2}{\pi r_{ij}} \int_{k_c}^{+\infty} \frac{dk}{k} \sin(kr_{ij}) = \\ &= \frac{e^2}{\pi r_{ij}} \int_{k_c r_{ij}}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \frac{e^2}{2r_{ij}} F(k_c r_{ij}), \end{aligned}$$

где

$$F(k_c r) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{k_c r} \frac{\sin x}{x} dx.$$

Таким образом мы приходим в точности к формуле (4.65) из данной книги.

2. Интеграл в формуле (4.76) мы уже вычислили (см. примечание переводчика, помещенное в конце гл. 3) в частном случае при $k_c = 0$, или при $\beta = 0$ ($\beta = k_c/k_F$). Теперь вычислим его при $0 < \beta < 1$. Вводя сферические координаты по переменным p и q в этом интеграле

$$I = \iint_{\substack{|p| < k_F, |q| < k_F \\ |p-q| > k_F}} \frac{dp dq}{|p-q|^2},$$

легко получить следующую формулу для него:

$$I = 8\pi^2 \int_0^{k_F} p^2 dp \int_0^{k_F} q^2 dq \int_{-1}^{+1} d\xi \frac{1}{p^2 + q^2 - 2pq\xi} \theta(p^2 + q^2 - 2pq\xi - k_c^2);$$

в этой формуле ступенчатая функция $\theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\theta(x) = 0$ при $x < 0$. Используя симметрию интеграла по p и q , мы можем свести его к ин-

тегралу, в котором $p > q$, потому что

$$I = 16\pi^2 \int_0^{k_F} p^2 dp \int_0^p q^2 dq \int_{-1}^{+1} d\xi \frac{1}{p^2 + q^2 - 2pq\xi} \theta(p^2 + q^2 - 2pq\xi - k_c^2).$$

Выражение $p^2 + q^2 - 2pq\xi - k_c^2$ положительное при $p^2 + q^2 - k_c^2 > 2pq\xi$, т. е. при $\xi < (p^2 + q^2 - k_c^2)/2pq$. Очевидно, что, для того чтобы функция θ обращалась тождественно в нуль, нужно потребовать выполнения условия

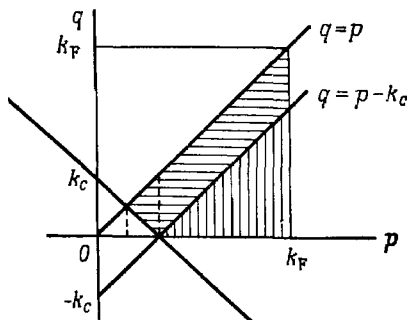
$$\frac{p^2 + q^2 - k_c^2}{2pq} > -1,$$

а следовательно, условия

$$p + q > k_c.$$

Далее нам следует отдельно рассмотреть два случая: $(p^2 + q^2 - k_c^2)/2pq > 1$ и $(p^2 + q^2 - k_c^2)/2pq < 1$. В первом случае $p - q > k_c$ и функция θ всегда тождественно равна 1. Во втором случае $p - q < k_c$ и функция θ в части области равна 1, а в части области равна 0

Рассмотрим плоскость p, q Области интегрирования $p > q, q > 0, p < k_F$, как видно из приведенной ниже фигуры, дается заштрихованной частью большого треугольника



Условие $p + q > k_c$ отрезает от этого большого треугольника маленький треугольник вблизи начала координат. Наконец, условие $p - q \geq k_c$ разрезает оставшуюся область интегрирования на две части прямой, параллельной биссектрисе координатного угла и расположенной ниже этой биссектрисы (при этом мы учитываем, что $0 < k_c < k_F$, как это было предположено выше).

При $p - q > k_c$ и $p + q > k_c$ мы имеем интеграл

$$\int_{-1}^{+1} d\xi \frac{1}{p^2 + q^2 - 2pq\xi} = \frac{1}{pq} \ln \frac{p+q}{p-q},$$

а при $p - q < k_c$ и $p + q > k_c$ мы имеем интеграл

$$\int_{-1}^{+1} d\xi \frac{1}{p^2 + q^2 - 2pq\xi} = \frac{1}{pq} \ln \frac{p+q}{k_c}.$$

Таким образом, для вычисляемого нами интеграла получаем следующую формулу:

$$I = 16\pi^2 \int_{k_c/2}^{k_c} p dp \int_{k_c-p}^p q dq \ln \frac{p+q}{k_c} + 16\pi^2 \int_{k_c}^{k_F} p dp \int_{p-k_c}^p q dq \ln \frac{p+q}{k_c} +$$

$$+ 16\pi^2 \int_{k_c}^{k_F} p dp \int_0^{p-k_c} q dq \ln \frac{p+q}{p-q} = 16\pi^2 (I_1 + I_2 + I_3).$$

Чтобы вычислить теперь каждый из трех появляющихся здесь интегралов, заменим переменные: $p = k_c x$, $q = k_c y$. Тогда будем иметь следующие формулы:

$$I_1 = k_c^4 \int_{1/2}^1 x dx \int_{1-x}^x y dy \ln(x+y) = k_c^4 \int_{1/2}^1 x dx \int_1^{2x} (z-x) dz \ln z,$$

$$I_2 = k_c^4 \int_1^{k_F/k_c} x dx \int_{x-1}^x y dy \ln(x+y) = k_c^4 \int_1^{k_F/k_c} x dx \int_{2x-1}^{2x} (z-x) dz \ln z,$$

$$I_3 = k_c^4 \int_1^{k_F/k_c} x dx \int_0^{x-1} y dy \ln \frac{x+y}{x-y} =$$

$$= k_c^4 \int_1^{k_F/k_c} x dx \left\{ \int_x^{2x-1} (z-x) dz \ln z + \int_x^1 (x-z) dz \ln z \right\} =$$

$$= k_c^4 \int_1^{k_F/k_c} x dx \int_1^{2x-1} (z-x) dz \ln z.$$

Складывая эти формулы, находим

$$I = 16\pi^2 k_c^4 \int_{1/2}^{k_F/k_c} x dx \int_1^{2x} (z-x) dz \ln z =$$

$$= 16\pi^2 k_c^4 \int_{1/2}^{k_F/k_c} x dx \left\{ \left(\frac{z^2}{2} \ln z - \frac{z^2}{4} \right) \Big|_1^{2x} - x(z \ln z - z) \Big|_1^{2x} \right\} =$$

$$= 16\pi^2 k_c^4 \int_{1/2}^{k_F/k_c} x dx \left(x^2 - x + \frac{1}{4} \right) = 16\pi^2 k_c^4 \left(\frac{x^4}{4} - \frac{x^3}{3} + \frac{x^2}{8} \right) \Big|_{1/2}^{k_F/k_c}$$

и, следовательно,

$$I = 4\pi^2 k_F^4 \left(1 - \frac{4\beta}{3} + \frac{\beta^2}{2} - \frac{\beta^4}{48} \right).$$

Это — в точности тот самый результат, который нужен для перехода от формулы (4.76) к формуле (4.77).

ШРЕДИНГЕРОВСКОЕ
И ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. Временная эволюция и представление Шредингера

Основная наша задача — отыскать энергетические уровни данной многоэлектронной системы, являющиеся собственными значениями уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi; \quad (5.1)$$

Гамильтониан H , который описан в § 2 гл. 1, не содержит времени явно, так что волновая функция Ψ зависит от времени тривиальным образом. *Временное уравнение Шредингера* имеет вид

$$H\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t); \quad (5.2)$$

здесь мы просто обозначаем через $\Psi(t)$ волновую функцию в момент времени t .

Дальше в данной книге нам удобно будет использовать систему единиц, в которой $\hbar = 1$; это приведет к исчезновению множителей $1/\hbar$ во многих операторных экспонентах, которые встречаются ниже. В такой системе единиц уравнение (5.2) мы должны записать в следующем виде:

$$H\Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t); \quad (5.3)$$

уравнение (5.3) легко формально проинтегрировать, и получить формулу

$$\Psi(t) = \exp(-iHt) \Psi(0); \quad (5.4)$$

здесь экспоненциальный оператор $\exp(-iHt)$ можно представить в виде

$$\exp(-iHt) = 1 - iHt + \frac{(iHt)^2}{2!} - \frac{(iHt)^3}{3!} + \dots \quad (5.5)$$

Если $\Psi(0)$, волновая функция при $t = 0$, является собственной функцией уравнения (5.1) с соответствующим собственным

значением E , то ¹⁾

$$\Psi(t) = \exp(-iEt) \Psi(0). \quad (5.6)$$

Это обычное выражение для временной волновой функции стационарного состояния консервативной системы.

Приведенная формулировка квантовомеханической проблемы, в которой оператор H и другие операторы, например оператор импульса, вообще говоря, не зависят явно от времени, а волновая функция зависит от времени, известна как формулировка этой проблемы в *шредингеровском представлении*

Это, однако, не единственная формулировка квантовомеханической проблемы; иногда более удобными оказываются другие представления.

Всякое унитарное преобразование операторов и волновых функций позволяет перейти к другим формулировкам квантовомеханической проблемы, одинаково законным. Так получается потому, что, как это показано в приложении II, унитарное преобразование оставляет неизменными матричные элементы всех операторов, а все физически важные свойства системы определяются только матричными элементами операторов.

Две другие особенно интересные формулировки хорошо известны: это *гейзенберговское представление* и *представление взаимодействия*. В первом временная зависимость переносится с волновых функций на операторы, во второй как операторы, так и волновые функции определенным образом зависят от времени.

§ 2. Гейзенберговское представление

Обозначим теперь шредингеровскую волновую функцию через $\Psi_S(t)$, чтобы отличить ее от волновых функций в других представлениях, которые будут рассматриваться ниже. Тогда ис-

¹⁾ Если читатель сомневается в справедливости этого шага, то он может проделать следующие вычисления. Очевидно, мы имеем

$$H^2\Psi = H(H\Psi) = HE\Psi = EH\Psi = E^2\Psi;$$

аналогично

$$H^3\Psi = E^3\Psi$$

и т. д.; подобные формулы можно получить для всех положительных целых степеней H . Очевидно далее, что H и t коммутируют, так как дифференциальные операторы, имеющиеся в H , действуют лишь на пространственные координаты. Таким образом, используя (5.5), имеем

$$\begin{aligned} \exp(-iHt) \Psi(0) &= \Psi(0) - itH\Psi(0) + \frac{(it)^2}{2!} H^2\Psi(0) - \dots = \\ &= \left[1 - itE + \frac{(it)^2}{2!} E^2 - \dots \right] \Psi(0) = \exp(-iEt) \Psi(0). \end{aligned}$$

ходное временное уравнение Шредингера (5.3) будет иметь вид

$$H\Psi_S(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_S(t); \quad (5.7)$$

формулу (5.4) перепишем следующим образом:

$$\Psi_S(t) = \exp(-iHt) \Psi_S(0). \quad (5.8)$$

Теперь рассмотрим оператор

$$O = \exp(iHt); \quad (5.9)$$

он унитарен, поскольку оператор H эрмитов, а время t действительное, т. е., согласно правилам приложения I, имеем

$$O^\dagger = \exp(-iHt) \quad (5.10)$$

и, следовательно,

$$OO^\dagger = O^\dagger O = 1. \quad (5.11)$$

Оператор O мы используем для проведения унитарного преобразования волновых функций и операторов шредингеровского представления. В результате мы приходим к представлению, называемому *гейзенберговским*. Волновую функцию в этом представлении мы обозначаем через Ψ_H . Из (5.8) непосредственно имеем

$$\Psi_H = O\Psi_S(t) = \exp(iHt) \Psi_S(t) = \Psi_S(0); \quad (5.12)$$

таким образом, гейзенберговская волновая функция Ψ_H не зависит от времени.

Преобразуем теперь любой шредингеровский оператор A_S в соответствующий гейзенберговский оператор A_H . Из формулы (II.3) приложения II получаем

$$A_H = O A_S O^\dagger = \exp(iHt) A_S \exp(-iHt); \quad (5.13)$$

следовательно, даже если A_S не зависит явно от времени, оператор A_H , вообще говоря, зависит от времени. Считая операторы H и A_S не зависящими от времени t , получаем ¹⁾

$$\frac{\partial A_H}{\partial t} = iH A_H + \exp(iHt) A_S [-iH \exp(-iHt)] = i(H A_H - A_H H), \quad (5.14)$$

поскольку H и O коммутируют друг с другом.

¹⁾ Производная по t от оператора A , зависящего явно от времени t , определяется в точности так же, как для обычной функции, т. е.

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{A(t+k) - A(t)}{k}.$$

Согласно этому определению, произведение двух операторов можно дифференцировать точно по тому же самому правилу, по которому дифференци-

Таким образом, уравнение движения для оператора A_H имеет вид

$$i \frac{\partial A_H}{\partial t} = [A_H, H]; \quad (5.15)$$

это основное уравнение в гейзенберговском представлении.

Следует подчеркнуть, что сам гамильтониан H в обоих, шредингеровском и гейзенберговском, представлениях одинаков, поскольку

$$H_H = \exp(iHt) H \exp(-iHt) = H. \quad (5.16)$$

Таким образом, уравнение, которому удовлетворяет функция Ψ_H , это не зависящее от времени уравнение Шредингера (5.1).

§ 3. Представление взаимодействия

Мы уже установили, что в шредингеровском представлении волновая функция зависит от t , а операторы не зависят от t и что в гейзенберговском представлении волновая функция не зависит от t , а операторы зависят от t . Имеется, однако, еще одно представление, которое оказывается особенно удобным, когда на систему наложено некоторое зависящее от времени возмущение. Это представление называется *представлением взаимодействия*; в нем как волновые функции, так и операторы явно зависят от времени.

Предположим, что наш гамильтониан состоит из двух частей, т. е. его можно представить формулой

$$H = H_0 + H'(t), \quad (5.17)$$

где H_0 , как и раньше, не зависит от t , в то время как H' может явно зависеть от времени t . Тогда временное уравнение Шредингера можно записать в виде

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_S(t) = (H_0 + H') \Psi_S(t). \quad (5.18)$$

руют произведение функций; только когда операторы не коммутируют друг с другом, надо заботиться о сохранении в произведении порядка следования этих операторов; например,

$$\frac{\partial}{\partial t} (AB) = \frac{\partial A}{\partial t} B + A \frac{\partial B}{\partial t}.$$

Аналогично если Ψ — некоторая функция от t , то

$$\frac{\partial}{\partial t} (AB\Psi) = \frac{\partial A}{\partial t} B\Psi + A \frac{\partial B}{\partial t} \Psi + AB \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Произведем теперь унитарное преобразование с помощью оператора $\exp(iH_0 t)$, так что шредингеровская волновая функция $\Psi_S(t)$ преобразуется в функцию $\Psi_I(t)$:

$$\Psi_I(t) = \exp(iH_0 t) \Psi_S(t), \quad (5.19)$$

а любой шредингеровский оператор A_S преобразуется в оператор A_I :

$$A_I = \exp(iH_0 t) A_S \exp(-iH_0 t). \quad (5.20)$$

Дифференцируя (5.19) по t , получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_I}{\partial t} &= iH_0 \Psi_I + \exp(iH_0 t) \frac{\partial \Psi_S}{\partial t} = \\ &= iH_0 \Psi_I - i \exp(iH_0 t) (H_0 + H') \Psi_S = \\ &= -i \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) \Psi_I; \end{aligned} \quad (5.21)$$

при его **выводе** мы использовали уравнение (5.18). Если мы введем **обозначение**

$$H_I = \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t), \quad (5.22)$$

то уравнение движения (5.21) для Ψ_I можно будет переписать в виде

$$i \frac{\partial \Psi_I}{\partial t} = H_I \Psi_I. \quad (5.23)$$

Уравнение (5.23) очень похоже на обычное временное уравнение Шредингера, только H заменено на H_I . Однако следует отметить, что H_I — это не преобразованный *полный* гамильтониан в представлении взаимодействия (последний гамильтониан в действительности равен $H_0 + H_1$), а преобразованный возмущающий гамильтониан, или гамильтониан взаимодействия. Возможно, более правильно было бы обозначать этот оператор не H_I , а H'_I , однако этот оператор ниже будет встречаться настолько часто и к тому же в сложных формулах, что удобнее опустить штрих.

Легко видеть, что временная зависимость Ψ_I определяется как H' , так и H_0 ; если оператор A_S явно не зависит от времени, то временная зависимость преобразованного оператора A_I определяется исключительно H_0 . Отметим, в частности, что Ψ_I не зависит от t , если оператор H' равен нулю, т. е., другими словами, если вообще нет никакого оператора взаимодействия, — в этом случае представление взаимодействия совпадает с гейзенберговским представлением (это очевидно, поскольку $H = H_0$).

Рассмотрим теперь оператор $U(t, t')$, называемый *оператором динамической эволюции*¹⁾; он определяется формулой

$$\Psi_I(t) = U(t, t') \Psi_I(t'). \quad (5.24)$$

Из этой формулы непосредственно следует

$$\begin{aligned} \Psi_I(t) &= U(t, t') \Psi_I(t') = U(t, t'') \Psi_I(t'') = \\ &= U(t, t') U(t', t'') \Psi_I(t'') \end{aligned} \quad (5.25)$$

и

$$\Psi_I(t') = U^{-1}(t, t') \Psi_I(t) = U(t', t) \Psi_I(t), \quad (5.26)$$

отсюда мы сразу получаем три основных свойства оператора динамической эволюции:

$$U(t, t) = 1, \quad (5.27)$$

$$U(t, t'') = U(t, t') U(t', t''), \quad (5.28)$$

$$U^{-1}(t, t') = U(t', t). \quad (5.29)$$

Свойство *унитарности* оператора $U(t, t')$ следует из требования, чтобы нормировка функции $\Psi_I(t)$ не зависела от t (т. е., будучи нормированной на единицу при каком-то одном времени, функция должна оставаться нормированной на единицу при всех других временах). Таким образом, согласно формулам (5.24) и (I. 2) из приложения I, имеем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_I(t) | \Psi_I(t) \rangle &= \langle U(t, t') \Psi_I(t') | U(t, t') \Psi_I(t') \rangle = \\ &= \langle U^\dagger(t, t') U(t, t') \Psi_I(t') | \Psi_I(t') \rangle = \langle \Psi_I(t') | \Psi_I(t') \rangle, \end{aligned} \quad (5.30)$$

и, поскольку это соотношение справедливо для всех функций $\Psi_I(t)$, мы можем заключить, что

$$U^\dagger(t, t') U(t, t') = 1. \quad (5.31)$$

Наконец, подставляя (5.24) в (5.23), получаем уравнение

$$i \frac{\partial}{\partial t} [U(t, t') \Psi_I(t')] = H_I(t) U(t, t') \Psi_I(t'),$$

из него сразу следует

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t') = H_I(t) U(t, t'); \quad (5.32)$$

это есть уравнение движения для оператора $U(t, t')$.

¹⁾ Так часто называют другой оператор, определяемый сходно, но в шредингеровском представлении. В данной книге мы рассматриваем только оператор динамической эволюции в представлении взаимодействия.

Замкнутое простое выражение для $U(t, t')$ можно найти тогда (и только тогда), когда H не зависит явно от времени. В этом случае из формулы (5.8) получаем

$$\Psi_S(0) = \exp(iHt) \Psi_S(t) = \exp(iHt') \Psi_S(t'). \quad (5.33)$$

Поскольку, далее,

$$\Psi_S(t) = \exp[-iH(t-t')] \Psi_S(t'), \quad (5.34)$$

то, используя (5.19), имеем

$$\begin{aligned} \Psi_I(t) &= \exp(iH_0 t) \exp[-iH(t-t')] \Psi_S(t') = \\ &= \exp(iH_0 t) \exp[-iH(t-t')] \exp(-iH_0 t') \Psi_I(t'); \end{aligned} \quad (5.35)$$

следовательно, в рассматриваемом случае находим

$$U(t, t') = \exp(iH_0 t) \exp[-iH(t-t')] \exp(-iH_0 t'). \quad (5.36)$$

Используя формулу (5.36), совсем не трудно проверить, что оператор $U(t, t')$ унитарный. Согласно правилам приложения I (поскольку оператор H эрмитов), имеем

$$\begin{aligned} U^\dagger(t, t') &= \exp(iH_0 t') \exp[iH(t-t')] \exp(-iH_0 t) = \\ &= U(t', t) = U^{-1}(t, t'). \end{aligned} \quad (5.37)$$

В следующих главах мы, в частности, будем интересоваться такими гамильтонианами взаимодействия H' , которые явно зависят от времени t ; для них формула (5.36) неприменима (правда, когда она имеет место, это тоже мало что дает). Таким образом, нам нужно теперь заняться поиском какого-либо удобного метода, который позволил бы решить уравнение (5.32).

§ 4. Интегральное уравнение для $U(t, t')$

Прежде всего вместо уравнения (5.32) будем рассматривать соответствующее ему интегральное уравнение

$$U(t, t') = 1 - i \int_{t'}^t H_I(t_1) U(t_1, t') dt_1. \quad (5.38)$$

Продифференцировав это уравнение по t , получим в точности уравнение (5.32); положив $t = t'$, найдем из (5.38) начальное условие (5.27).

Уравнение (5.38) можно решать итерационным методом. Изменив в этом уравнении обозначения: t на t_1 и t_1 на t_2 , запишем уравнение (5.38) в виде

$$U(t_1, t') = 1 - i \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) U(t_2, t') dt_2; \quad (5.39)$$

подставив (5.39) в (5.38), получаем

$$\begin{aligned}
 U(t, t') &= 1 - i \int_{t'}^t H_I(t_1) \left\{ 1 - i \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) U(t_2, t') dt_2 \right\} dt_1 = \\
 &= 1 - i \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 + (-i)^2 \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) U(t_2, t') dt_2. \quad (5.40)
 \end{aligned}$$

Для $U(t_2, t')$, входящего в (5.40), можно написать свое уравнение

$$U(t_2, t') = 1 - i \int_{t'}^{t_2} H_I(t_3) U(t_3, t') dt_3; \quad (5.41)$$

подставив (5.41) в (5.40), найдем

$$\begin{aligned}
 U(t, t') &= 1 - i \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 + \\
 &+ (-i)^2 \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 + \\
 &+ (-i)^3 \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 \int_{t'}^{t_2} H_I(t_3) U(t_3, t') dt_3. \quad (5.42)
 \end{aligned}$$

Продолжая это рассуждение, мы приходим к следующей важной формуле:

$$\begin{aligned}
 U(t, t') &= 1 + \\
 &+ \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 \dots \int_{t'}^{t_{n-1}} H_I(t_n) dt_n. \quad (5.43)
 \end{aligned}$$

Внимательно рассматривая пределы интегрирования последовательно берущихся интегралов в n -м члене суммы в (5.43), видим, что при $t > t'$ они задаются условием

$$t \geq t_1 \geq t_2 \dots \geq t_n \geq t'.$$

Необходимо помнить, что операторы $H_I(t_1)$, $H_I(t_2)$ и т. д. в формуле (5.43), берущиеся в разные моменты времени t_1 , t_2 и т. д., вообще говоря, не коммутируют друг с другом. Действительно,

согласно (5.22),

$$\begin{aligned}
 [H_1(t_1), H_1(t_2)] = & \\
 = \exp(iH_0 t_1) H'(t_1) \exp[-iH_0(t_1 - t_2)] H'(t_2) \times & \\
 \times \exp(-iH_0 t_2) - \exp(iH_0 t_2) H'(t_2) \times & \\
 \times \exp[-iH_0(t_2 - t_1)] H'(t_1) \exp(-iH_0 t_1). & \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

Очевидно, что при $t_1 \neq t_2$ выражение в правой части не обращается в нуль, за исключением тривиального случая, когда H' коммутирует с H_0 .

В дальнейшем при использовании теории возмущений для изучения многоэлектронной системы мы будем пользоваться формулой (5.43) для $U(t, t')$ именно в этом ее виде. Однако мы можем придать формуле (5.43) более компактный вид, воспользовавшись одной операцией, предложенной Дайсоном, которую здесь будем называть *операцией хронологизации*, чтобы отличить ее от подобной *операции временного упорядочения*, введенной в теорию Вика (формальное определение последней читатель может найти в гл. II данной книги). В следующем параграфе мы дадим формальное определение операции хронологизации, а также проиллюстрируем ее на ряде примеров; читатель может без большого ущерба для себя пропустить этот параграф.

§ 5. Операция хронологизации

Эту операцию будем обозначать символом P (просим читателя не путать ее с операторами перестановок P , которые рассматривались в первых двух главах данной книги). Операция P , будучи примененной к произведению зависящих от времени операторов $A(t_1)B(t_2)\dots$, берущихся в разные моменты времени t_1, t_2, \dots , переставляет между собой операторы в этом произведении так, что времена переставленных операторов начинают убывать при движении в произведении слева направо. Например, применяя операцию P к произведению $A(t_1)B(t_2)$, получаем ¹⁾

$$P[A(t_1)B(t_2)] = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & \text{при } t_1 > t_2, \\ B(t_2)A(t_1) & \text{при } t_2 > t_1. \end{cases} \quad (5.45)$$

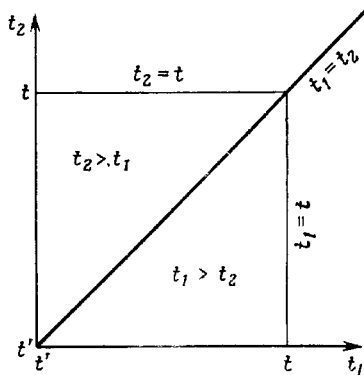
¹⁾ Операция P не определена при $t_1 = t_2$. Однако это неважно, если операторы $A(t_1), B(t_2)$ оказываются равными друг другу при $t_1 = t_2$ [как в случае операторов $H_1(t_1), H_1(t_2)$]; тогда они коммутируют при $t_1 = t_2$, так что мы можем в (5.45) заменить знак $>$ на знак \geq , имея в виду задачу данного параграфа [применение операции хронологизации для преобразования формулы (5.43)]. — *Прим. перев.*

Сначала мы используем операцию P , чтобы представить двукратный интеграл в слагаемом $n = 2$ в (5.43) в более симметричном виде. Покажем, что имеет место следующая формула:

$$\int_{t'}^t H_1(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_1(t_2) dt_2 = \frac{1}{2} \int_{t'}^t \int_{t'}^t P[H_1(t_1) H_1(t_2)] dt_1 dt_2. \quad (5.46)$$

При условии, что $t > t'$, область интегрирования в интеграле в левой части (5.46) имеет вид квадрата, показанного на фиг. 5.1. Далее, легко убедиться в справедливости следующей формулы:

$$\begin{aligned} \int_{t'}^t \int_{t'}^t P[H_1(t_1) H_1(t_2)] dt_1 dt_2 &= \\ &= \int_{t'}^t dt_1 \left\{ \int_{t'}^{t_1} P[H_1(t_1) H_1(t_2)] dt_2 + \right. \\ &+ \left. \int_{t_1}^t P[H_1(t_1) H_1(t_2)] dt_2 \right\} = \\ &= \int_{t'}^t dt_1 \left\{ \int_{t'}^{t_1} H_1(t_1) H_1(t_2) dt_2 + \right. \\ &+ \left. \int_{t_1}^t H_1(t_2) H_1(t_1) dt_2 \right\}, \quad (5.47) \end{aligned}$$



Фиг. 5.1. Область интегрирования для двойного интеграла в формуле (5.46).

поскольку в первом слагаемом $t_1 > t_2$, а во втором $t_2 > t_1$.

Изменяя порядок интегрирования в интеграле во втором слагаемом, область интегрирования которого верхний треугольник на фиг. 5.1, мы можем сделать следующее простое преобразование:

$$\begin{aligned} \int_{t'}^t dt_1 \int_{t_1}^t H_1(t_2) H_1(t_1) dt_2 &= \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} H_1(t_2) H_1(t_1) dt_1 = \\ &= \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_1(t_1) H_1(t_2) dt_2; \quad (5.48) \end{aligned}$$

второе равенство справедливо, так как мы просто по-другому обозначили переменные интегрирования, что, разумеется, всегда

можно делать в любом определенном интеграле. Следовательно,

$$\begin{aligned} \int_{t'}^t \int_{t'}^t P[H_I(t_1) H_I(t_2)] dt_1 dt_2 &= 2 \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_1) H_I(t_2) dt_2 = \\ &= 2 \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{t'}^{t_1} H_I(t_2) dt_2, \quad (5.49) \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Приведенное рассуждение легко обобщить на случай любого n . Доказывая формулы, подобные (5.49), и подставляя их в (5.43), мы можем получить.

$$\begin{aligned} U(t, t') &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_n \times \\ &\quad \times P[H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n)]. \quad (5.50) \end{aligned}$$

В справедливости этой формулы можно убедиться непосредственно, дифференцируя ее по t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(t, t')}{\partial t} &= -iH_I(t) + \\ &+ \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \sum_{m=1}^n \int_{t'}^t dt_1 \dots \int_{t'}^{t_{m-1}} dt_{m-1} \int_{t'}^{t_m} dt_{m+1} \dots \int_{t'}^{t_n} dt_n \times \\ &\times P[H_I(t_1) \dots H_I(t_{m-1}) H_I(t) H_I(t_{m+1}) \dots H_I(t_n)] = \\ &= -iH_I(t) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} nH_I(t) \int_{t'}^t dt_1 \dots \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_{n-1} \times \\ &\quad \times P[H_I(t_1) \dots H_I(t_{n-1})] = \\ &= -iH_I(t) \left\{ 1 + \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-i)^q}{q!} \int_{t'}^t dt_1 \dots \int_{t'}^{t_q} dt_q \times \right. \\ &\quad \left. \times P[H_I(t_1) \dots H_I(t_q)] \right\} = -iH_I(t) U(t, t'). \quad (5.51) \end{aligned}$$

Как видим, получается в точности уравнение (5.32). При написании второго равенства в (5.51) мы вынесли налево оператор $H_I(t)$ из-под знака многократного интеграла: это то положение для $H_I(t)$, в которое надо поставить оператор после дей-

ствия операции хронологизации на произведение операторов $H_I(t)$; кроме того, мы по-другому обозначили переменные интегрирования в каждом из $(n - 1)$ -кратных интегралов, обозначив их t_1, \dots, t_{n-1} [эти $(n - 1)$ -кратные интегралы получаются при дифференцировании n -кратного интеграла, стоящего в члене суммы по n в (5.50)]; все эти $(n - 1)$ -кратные интегралы равны друг другу, и всего их n . При написании третьего равенства мы просто заменили $n - 1$ на q , после чего получившаяся сумма по q в точности стала равной сумме по n в (5.50).

Формулу (5.50) можно записать в следующем компактном виде:

$$U(t, t') = P \exp \left[-i \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \right], \quad (5.52)$$

поскольку

$$\left(\int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \right)^n = \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \dots \int_{t'}^t H_I(t_n) dt_n,$$

операцию P следует применять к каждому члену разложения экспоненциального оператора, стоящего в формуле (5.52)

Истинный математический смысл операции хронологизации P состоит в следующем. Решение элементарного дифференциального уравнения

$$\frac{dy}{dx} = f(x) y, \quad (5.53)$$

где $f(x)$ — обычная функция от x (а не оператор), удовлетворяющее граничному условию $y(x') = 1$, дается формулой

$$y = \exp \left[\int_{x'}^x f(x_1) dx_1 \right]. \quad (5.54)$$

Поэтому хотелось бы записать формальное решение уравнения (5.32), удовлетворяющее начальному условию (5.27), в точности в виде формулы (5.52), но без символа P операции хронологизации. Это, однако, нельзя сделать, так как $H_I(t_1)$ — оператор, причем операторы $H_I(t_1)$, $H_I(t_2)$ при $t_1 \neq t_2$, вообще говоря, не коммутируют друг с другом.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА И ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

§ 1. Адиабатическая гипотеза

Рассуждения предыдущей главы совершенно общие, и их можно прилагать к любой квантовомеханической системе. Очевидно, они особенно полезны в том случае, когда рассматривается система, на которую наложено зависящее от времени возмущение. Однако в случае задачи, которой мы сейчас занимаемся, наш гамильтониан (1.1) не зависит явно от времени и наша система не подвергается никакому зависящему от времени возмущению.

В качестве возмущения мы хотим рассмотреть оператор взаимодействия (1.3), а он от времени не зависит.

Для того чтобы все-таки использовать рассуждения предыдущей главы, на которых фактически основывается вся подробно развиваемая далее техника фейнмановских диаграмм, мы совершенно искусственно введем в нашу задачу временную переменную, умножив оператор взаимодействия H' на временной множитель $e^{\alpha t}$, где α — некоторое малое *положительное* число ¹⁾, которое после проведения вычислений следует положить равным нулю. Так что при $t \rightarrow -\infty$ новый оператор взаимодействия обращается в нуль, а наш полный гамильтониан превращается просто в нулевой гамильтониан H_0 . При $t = 0$ мы возвращаемся к нашему первоначальному гамильтониану $H_0 + H'$. Другими словами, мы здесь считаем, что, начиная с очень больших отрицательных времен, в системе невзаимодействующих электронов медленно (α мало) включается межэлектронное взаимодействие, так что к моменту времени $t = 0$ это взаимодействие оказывается включенным полностью.

Согласно так называемой *адиабатической гипотезе*, отдельная собственная функция гамильтониана H_0 , описывающая состояние невзаимодействующей системы, при условии, что взаи-

¹⁾ Экспоненциальный множитель, однако, часто берут в виде $e^{-\alpha|t|}$; тогда он стремится к нулю также и при $t \rightarrow -\infty$. За исключением последней главы, в этой книге мы будем рассматривать только отрицательные значения t , так что можно использовать временной экспоненциальный множитель вида $e^{\alpha t}$, а не вида $e^{-\alpha|t|}$.

модействие включается достаточно медленно, будет непрерывно менять свою форму и в конце концов превратится к моменту времени $t = 0$ в собственную функцию гамильтониана H , описывающую состояние полной системы с включенным взаимодействием. То же самое можно утверждать и в отношении соответствующих этим функциям собственных значений, или энергетических уровней. Эти утверждения, как представляется, не справедливы для возбужденных состояний, которые обычно вырождены¹⁾, однако они, *по-видимому*, совершенно правильны для основного состояния, которое невырождено²⁾. Ниже мы будем заниматься исключительно основным состоянием нашей многоэлектронной системы и поэтому *примем* допущение, что адиабатическая гипотеза верна. В справедливости этого допущения можно убедиться непосредственно, сравнивая результаты, которые получаются в развиваемой ниже теории возмущений, основанной на адиабатической гипотезе, и в рэлей-шредингеровской теории возмущений.

§ 2. Основное состояние

Обозначим через Φ_0 (гейзенберговскую) волновую функцию основного состояния невзаимодействующей многоэлектронной системы, т. е. не зависящую от времени собственную функцию гамильтониана H_0 , соответствующую самому низкому собственному значению E_0 ; таким образом,

$$H_0\Phi_0 = E_0\Phi_0. \quad (6.1)$$

Как это было показано в гл. 1, в этом уравнении переменные разделяются, так что Φ_0 оказывается детерминантом, составленным из одноэлектронных функций, орбитальные функции для которых являются собственными функциями уравнения [см. (1.8) при $\hbar = 1$]:

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi = \epsilon\psi. \quad (6.2)$$

Операторы рождения и уничтожения, появляющиеся ниже, мы будем относить именно к этим собственным функциям уравнения (6.2), разумеется умноженным на соответствующие спинные функции α и β . Набор N одноэлектронных функций, из которых составляется детерминант Φ_0 , состоит из $1/2N$ пар функ-

¹⁾ Вырожденный энергетический уровень, как правило, расщепляется на некоторое число других уровней при включении возмущения, или взаимодействия (см ВМ, § 37).

²⁾ Вопросы, касающиеся использования адиабатической гипотезы при рассмотрении вырожденных состояний и состояний непрерывного спектра, обсуждаются в книге Толмачев В. В., Теория фемп-газа, Изд-во МГУ, 1973. — *Прим. перев.*

ций, построенных из $1/2N$ низших собственных функций уравнения (6.2), умноженных соответственно на спиновые функции α и β .

Обозначим через Ψ_0 (гейзенберговскую) волновую функцию основного состояния системы с полностью включенным взаимодействием, т. е. не зависящую от времени собственную функцию гамильтониана H , соответствующую самому нижнему¹⁾ собственному значению E . Таким образом, эта функция Ψ_0 удовлетворяет следующему уравнению:

$$H\Psi_0 \equiv (H_0 + H')\Psi_0 = E\Psi_0. \quad (6.3)$$

Вводя специальное обозначение ΔE для энергетического сдвига и записывая

$$E = E_0 + \Delta E, \quad (6.4)$$

согласно формуле (1.62), получаем

$$\Delta E = \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Psi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (6.5)$$

Теперь в согласии с адиабатической гипотезой, описанной в предыдущем параграфе, предположим, что при отрицательных временах t зависящий от времени гамильтониан равен

$$H(t) = H_0 + H'e^{at}. \quad (6.6)$$

В представлении взаимодействия волновая функция $\Psi_I(t)$ удовлетворяет уравнению (5.23), т. е. уравнению

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_I(t) = H_I(t) \Psi_I(t), \quad (6.7)$$

в котором

$$\begin{aligned} H_I(t) &= \exp(iH_0 t) H' \exp(at) \exp(-iH_0 t) = \\ &= \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) \exp(at); \end{aligned} \quad (6.8)$$

при $t \rightarrow -\infty$ множитель $e^{at} \rightarrow 0$, а потому $H_I \rightarrow 0$, так что, согласно формуле (5.19), рассматриваемая волновая функция перестает зависеть от t ; для основного состояния она оказывается равной Φ_0 .

Из формулы (5.24) имеем

$$\Psi_I(t) = U(t, t') \Psi_I(t'), \quad (6.9)$$

поэтому

$$\Psi_I(t) = U(t, -\infty) \Psi_I(-\infty) = U(t, -\infty) \Phi_0. \quad (6.10)$$

¹⁾ Вообще говоря, основное состояние невзаимодействующей системы не переходит в основное состояние взаимодействующей системы при адиабатическом включении взаимодействия. — *Прим. перев.*

Кроме того, согласно формуле (5.19),

$$\Psi_I(t) = \exp(iH_0 t) \Psi_S(t), \quad (6.11)$$

следовательно,

$$\Psi_I(0) = \Psi_S(0), \quad (6.12)$$

и для функции основного состояния мы имеем

$$\Psi_I(0) = \Psi_0. \quad (6.13)$$

Таким образом, подставляя (6.13) в (6.10), приходим к следующей важной формуле:

$$\Psi_0 = U(0, -\infty) \Phi_0. \quad (6.14)$$

Подставляя (6.14) в (6.5), получаем еще одну формулу:

$$\Delta E = \frac{\langle \Phi_0 | H' U(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}. \quad (6.15)$$

Хотя приведенные рассуждения кажутся простыми, они все же, на самом деле, не тривиальны. Следует помнить, что оператор $U(t, t')$ зависит от α [чтобы этого не забывать, мы будем ниже использовать для этого оператора обозначение $U_\alpha(t, t')$]. С другой стороны, энергетический сдвиг ΔE , очевидно, никак не может зависеть от α , так как α не входит в гамильтониан $H_0 + H'$. Вместе с тем, согласно нашей формуле (6.15), ΔE вроде бы должно зависеть от α . Это, однако, очевидное затруднение. Поскольку в согласии с адиабатической гипотезой постоянная α должна быть бесконечно малой, нам следует в формуле (6.15) взять предельное значение правой части при $\alpha \rightarrow 0$, т. е. взаимодействие должно включаться бесконечно медленно.

Как мы увидим в следующем параграфе, согласие между развиваемой нами теорией возмущений и рэлей-шредингеровской теорией возмущений имеется только тогда, когда мы действительно в правой части формулы (6.15) возьмем предел при $\alpha \rightarrow 0$; таким образом, окончательная формула для ΔE принимает следующий вид:

$$\Delta E = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle \Phi_0 | H' U_\alpha(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U_\alpha(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}. \quad (6.16)$$

Под знаком предела в этой формуле будет стоять отношение двух бесконечных рядов, если вместо оператора $U_\alpha(t, t')$ мы подставим его разложение (5.43). Это отношение можно представить в несколько более удобном виде. Для этого заметим, что имеет место равенство

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle, \quad (6.17)$$

поскольку Φ_0 не зависит от t . Далее воспользуемся уравнением (5.32):

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t, -\infty) = H_I(t) U_\alpha(t, -\infty). \quad (6.18)$$

Подставляя (6.18) в (6.17), сразу получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = -i \langle \Phi_0 | H_I(t) U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle, \quad (6.19)$$

а следовательно, имеем формулу

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = - \frac{i \langle \Phi_0 | H_I(t) U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle}. \quad (6.20)$$

Воспользуемся теперь тем, что, в силу формулы (6.8), имеем

$$H_I(0) = H'. \quad (6.21)$$

Таким образом, полагая $t = 0$ в формуле (6.20) и используя формулу (6.16), окончательно находим следующую важную формулу:

$$\Delta E = \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle \right]_{t=0}; \quad (6.22)$$

именно этой формулой для ΔE мы будем пользоваться в дальнейших главах данной книги.

§ 3. Сравнение с формулами рэлей-шредингеровской теории возмущений

Для того чтобы наглядно убедиться в справедливости формулы (6.22), покажем в этом параграфе, что из нее можно получить те же самые формулы для энергетических поправок первого и второго порядков теории возмущений, которые получаются в невременной рэлей-шредингеровской теории возмущений, описанной нами в § 5 гл. 1.

Формулу (5.43) можно здесь переписать в следующем виде:

$$U_\alpha(t, -\infty) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} U_n, \quad (6.23)$$

где

$$U_n = (-i)^n \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_I(t_n) dt_n, \quad (6.24)$$

причем оператор $H_I(t)$ дается выражением (6.8). Пользуясь формулой (5.50), мы могли бы также написать

$$U_n = \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^t dt_1 \dots \int_{-\infty}^t dt_n P [H_I(t_1) H_I(t_2) \dots H_I(t_n)], \quad (6.25)$$

однако нам более удобна здесь формула (6.24).

Для матричного элемента, входящего в формулу (6.22), получим, используя формулу (6.23), следующее выражение:

$$\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | 1 + \sum_{n=1}^{\infty} U_n | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n, \quad (6.26)$$

в котором

$$A_n = \langle \Phi_0 | U_n | \Phi_0 \rangle. \quad (6.27)$$

Таким образом, можно провести следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle &= \ln \left(1 + \sum A_n \right) = \\ &= \sum A_n - \frac{1}{2} \left(\sum A_n \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\sum A_n \right)^3 - \dots = \\ &= A_1 + A_2 + A_3 + \dots - \frac{1}{2} A_1^2 - A_1 A_2 - \dots + \\ &\quad + \frac{1}{3} A_1^3 + \dots; \quad (6.28)^1 \end{aligned}$$

в последнем равенстве мы явно выписали только те члены, которые содержат H' в первой, второй и третьей степенях.

Как и в § 5 гл. 1, мы теперь представим полный энергетический сдвиг ΔE , определяемый (6.22), в виде следующего ряда:

$$\Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)} + \dots, \quad (6.29)$$

причем в нем $\Delta E^{(n)}$ содержит только n -ю степень H' . Величина $\Delta E^{(n)}$ называется *энергетической поправкой n -го порядка*.

Подставляя (6.28) в (6.22), получаем следующие важные формулы для энергетических поправок первого, второго и треть-

¹ Строго говоря, указанное разложение математически осмысленно только при $-1 < \sum A_n \leq 1$, т. е. при *малых* возмущениях. Однако поскольку наша задача здесь состоит в том, что мы просто хотим установить формальное соответствие между описываемой в книге теорией возмущений и рэлей-шредингеровской теорией возмущений, то мы не будем обращать внимания на вопросы сходимости разложений. Если рассматриваемое в данной книге разложение непригодно, то следует ожидать, что непригодным будет также и рэлей-шредингеровское разложение, и наоборот.

его порядков ¹⁾:

$$\Delta E^{(1)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial A_1}{\partial t} \right]_{t=0}, \quad (6.30)$$

$$\Delta E^{(2)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(A_2 - \frac{1}{2} A_1^2 \right) \right]_{t=0}, \quad (6.31)$$

$$\Delta E^{(3)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(A_3 - A_1 A_2 + \frac{1}{3} A_1^3 \right) \right]_{t=0}, \quad (6.32)$$

Рассмотрим энергетическую поправку *первого* порядка. Для A_1 имеем следующую формулу:

$$A_1 = \langle \Phi_0 | U_1 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (-i) \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 | \Phi_0 \rangle, \quad (6.33)$$

поэтому

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} = -i \langle \Phi_0 | H_I(t) | \Phi_0 \rangle \quad (6.34)$$

и, следовательно,

$$\left[\frac{\partial A_1}{\partial t} \right]_{t=0} = -i \langle \Phi_0 | H_I(0) | \Phi_0 \rangle = -i \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle; \quad (6.35)$$

таким образом, из формулы (6.30) находим следующую окончательную формулу для энергетической поправки первого порядка:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle; \quad (6.36)$$

она в точности совпадает с формулой (1.78), полученной в рэлей-шредингеровской теории возмущений. Следует отметить, что совершать предельный переход при $\alpha \rightarrow 0$ оказалось здесь излишним, поскольку оператор $H_I(0)$ не зависит от α ; такое положение вещей не сохраняется, однако, в более высоких порядках теории возмущений.

Рассмотрим теперь энергетическую поправку *второго* порядка; здесь необходимо провести более сложные рассуждения. Прежде всего для A_2 мы имеем формулу

$$A_2 = \langle \Phi_0 | U_2 | \Phi_0 \rangle = (-i)^2 \langle \Phi_0 | \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_I(t_2) dt_2 | \Phi_0 \rangle. \quad (6.37)$$

¹⁾ Порядок любого члена в формуле (6.28) легко определить, отыскивая значения суммы нижних индексов каждого члена; например, порядок члена $A_3 A_5^3 A_6^2$ равен $3 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 6 = 30$.

Поэтому

$$\frac{\partial A_2}{\partial t} = - \langle \Phi_0 | H_I(t) \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 | \Phi_0 \rangle \quad (6.38)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial A_2}{\partial t} \right]_{t=0} &= - \langle \Phi_0 | H' \int_{-\infty}^0 H_I(t) dt | \Phi_0 \rangle = - \int_{-\infty}^0 \langle \Phi_0 | H' H_I(t) | \Phi_0 \rangle dt = \\ &= - \int_{-\infty}^0 \langle \Phi_0 | H' \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) | \Phi_0 \rangle \exp(\alpha t) dt = \\ &= - \int_{-\infty}^0 \langle \Phi_0 | H' \exp(iH_0 t) H' | \Phi_0 \rangle \exp(-iE_0 t) \exp(\alpha t) dt. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Вообще говоря, H_0 и H' не коммутируют друг с другом, так что мы не можем вместо $\exp(iH_0 t)$ подставить просто $\exp(iE_0 t)$ в последнем интеграле. Однако мы можем разложить функцию $H' \Phi_0$ по собственным функциям Φ_n гамильтониана H_0 , соответствующим собственным значениям E_n , т. е. удовлетворяющим уравнению

$$H_0 \Phi_n = E_n \Phi_n; \quad (6.40)$$

эти собственные функции ортогональны друг другу и нормированы. Тогда, согласно (1.84), мы имеем

$$H' \Phi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle \Phi_n. \quad (6.41)$$

Используя это разложение и эрмитовость оператора H' , мы можем выполнить следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H' \exp(iH_0 t) H' | \Phi_0 \rangle &= \int \Phi_0^* H' \exp(iH_0 t) H' \Phi_0 d\tau' = \\ &= \int (H' \Phi_0)^* \exp(iH_0 t) (H' \Phi_0) d\tau' = \\ &= \int \left[\sum_{n=0}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle \Phi_n \right]^* \exp(iH_0 t) \left[\sum_{m=0}^{\infty} \langle \Phi_m | H' | \Phi_0 \rangle \Phi_m \right] d\tau' = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle^* \langle \Phi_m | H' | \Phi_0 \rangle \int \Phi_n^* \exp(iH_0 t) \Phi_m d\tau' = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} |\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2 \exp(iE_n t). \end{aligned} \quad (6.42)$$

Поэтому мы можем далее преобразовать формулу (6.39) и вместо нее окончательно написать

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial A_2}{\partial t} \right]_{t=0} &= - \sum_{n=0}^{\infty} |\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2 \int_{-\infty}^0 \exp[-i(E_0 - E_n + i\alpha)t] dt = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n^* | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{i(E_0 - E_n + i\alpha)}. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Теперь, согласно (6.31), мы должны рассмотреть также и производную

$$\frac{\partial}{\partial t} A_1^2 = 2A_1 \frac{\partial A_1}{\partial t} = -2 \langle \Phi_0 | \int_{-\infty}^t H_I(t_1) dt_1 | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H_I(t) | \Phi_0 \rangle, \quad (6.44)$$

точнее ее значение при $t = 0$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} A_1^2 \right]_{t=0} = -2 \langle \Phi_0 | \int_{-\infty}^0 H_I(t) dt | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle. \quad (6.45)$$

Правую часть последней формулы можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \int_{-\infty}^0 H_I(t) dt | \Phi_0 \rangle &= \\ &= \langle \Phi_0 | \int_{-\infty}^0 \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) \exp(\alpha t) dt | \Phi_0 \rangle = \\ &= \int_{-\infty}^0 \exp(\alpha t) dt \int \Phi_0^* \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) \Phi_0 d\tau' = \\ &= \int_{-\infty}^0 \exp(\alpha t) dt \int [\exp(-iH_0 t) \Phi_0]^* H' \exp(-iE_0 t) \Phi_0 d\tau' = \\ &= \int_{-\infty}^0 \exp(\alpha t) dt \int \Phi_0^* H' \Phi_0 d\tau' = \frac{1}{\alpha} \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Окончательно поэтому находим формулу

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} A_1^2 \right) \right]_{t=0} = -\frac{1}{\alpha} \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle^2. \quad (6.47)$$

Подставляя (6.43) и (6.47) в (6.31), получим искомую формулу для энергетической поправки второго порядка:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n + i\alpha} + \frac{i}{\alpha} \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle^2 \right] = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n + i\alpha} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n}; \quad (6.48) \end{aligned}$$

она в точности совпадает с формулой (1.87), полученной в рэлей-шредингеровской теории возмущений. Важно отметить, что по отдельности выражения (6.43) и (6.47) стремятся к бесконечности при $\alpha \rightarrow 0$, однако эти бесконечности в точности компенсируют друг друга в формуле (6.48). В отличие от формулы (6.36) для поправки первого порядка в формуле (6.48) нам необходимо было выполнить предельный переход $\alpha \rightarrow 0$, так как в знаменатель (6.48) входило слагаемое $i\alpha$.

Можно показать, проводя аналогичные рассуждения, что энергетическая поправка третьего порядка (6.32) также может быть в точности преобразована к виду поправки третьего порядка в рэлей-шредингеровской теории возмущений; она, конечно, имеет более сложный вид, чем поправка второго порядка, и мы предоставляем читателю убедиться в этом. Так, разумеется, обстоит дело с энергетической поправкой любого порядка.

Как уже отмечалось выше, теория возмущений, развитая в этой и предыдущей главах данной книги, может в принципе прилагаться к любым системам, а не обязательно к многоэлектронным системам, которые нас здесь главным образом интересуют. Это очевидно, так как рассматриваемая здесь теория возмущений, как мы только что показали, совершенно эквивалентна рэлей-шредингеровской теории возмущений.

Может возникнуть законный вопрос, а имеет ли вообще рассматриваемая теория возмущений какие-либо преимущества перед рэлей-шредингеровской теорией. На него нужно ответить, что, конечно, не имеет, если речь идет лишь о поправках первого и второго порядков, какие часто только и приходится рассматривать в простейших задачах теорий возмущений. Преимущества начинают выявляться только тогда, когда необходимо бывает рассматривать поправки высоких порядков, например в теории возмущений для энергии основного состояния системы свободного электронного газа, в которой все кулоновское межэлектронное взаимодействие считается возмущением. Ниже мы покажем, что описанная в этой и предыдущей главах теория возмущений, дополненная фейнмановской диаграммной техникой, дает весьма удобный способ, позволяющий легко исследовать различные члены разложений теории возмущений, а также оперировать с ними.

ФЕЙНМАНОВСКИЕ ДИАГРАММЫ

§ 1. Операторы рождения и уничтожения
в представлении взаимодействия

Операторы рождения и уничтожения одноэлектронных состояний, определение которых в шредингеровском представлении было дано в гл. 2, начинают зависеть от времени, если их взять в представлении взаимодействия. Согласно (5 20), эти операторы в представлении взаимодействия определяются формулами

$$c_j(t) = \exp(iH_0 t) c_j \exp(-iH_0 t), \quad (7.1)$$

$$c_j^\dagger(t) = \exp(iH_0 t) c_j^\dagger \exp(-iH_0 t); \quad (7.2)$$

операторы c_j , c_j^\dagger в шредингеровском представлении просто равны операторам $c_j(0)$, $c_j^\dagger(0)$ соответственно.

Предположим теперь, что Φ^N — однодетерминантная волновая функция невзаимодействующей многоэлектронной системы, другими словами, собственная функция гамильтониана H_0 (не зависящая от времени) с собственным значением E^N , т. е.

$$H_0 \Phi^N = E^N \Phi^N. \quad (7.3)$$

Как уже предполагалось в § 2 гл. 6, рассматриваемые нами операторы рождения и уничтожения связаны с теми одноэлектронными функциями, для которых орбитальные функции являются собственными функциями отдельных операторных слагаемых в H_0 [см. уравнение (6 2)]. Поэтому можно написать

$$c_i(t) \Phi^N = \exp(iH_0 t) c_i \exp(-iH_0 t) \Phi^N = \exp(iH_0 t) c_i \Phi^N \exp(-iE^N t) = \\ = \exp(iH_0 t) \Phi_{(i)}^{N-1} \exp(-iE^N t); \quad (7.4)$$

здесь $\Phi_j^{(N-1)}$ означает однодетерминантную функцию $(N-1)$ -го порядка, которая получается из однодетерминантной функции Φ^N , если удалить из нее функцию ϕ_j .

Теперь напомним¹⁾, что в представлении чисел заполнения

1) Оператор H_0 имеет одинаковый вид в шредингеровском представлении и в представлении взаимодействия, поскольку

$$H_0 = \exp(iH_0 t) H_0 \exp(-iH_0 t).$$

имеет место формула

$$H_0 = \sum_{i,j} \langle i | f | j \rangle c_i^\dagger c_j, \quad (7.5)$$

и, поскольку в ней i и j принимают любые (целочисленные) значения, оператором H_0 можно подействовать на любую однодетерминантную функцию любого порядка. Функции ϕ_i и ϕ_j — собственные функции оператора f и удовлетворяют уравнению

$$f\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (7.6)$$

[это есть уравнение (6.2), записанное с помощью сокращенных обозначений, причем в функции ϕ_i включены спиновые функции], отсюда мы имеем

$$\langle i | f | j \rangle = \epsilon_i \delta_{ij}, \quad (7.7)$$

следовательно, формула (7.5) превращается в формулу

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i; \quad (7.8)$$

так что

$$H_0 \Phi^N = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i \Phi^N = \sum_i \epsilon_i n_i \Phi^N = E^N \Phi^N; \quad (7.9)$$

здесь n_i — числа заполнения функций ϕ_i в однодетерминантной функции Φ^N .

Легко показать также, что

$$H_0 \Phi_{(j)}^{N-1} = E_{(j)}^{N-1} \Phi_{(j)}^{N-1}, \quad (7.10)$$

где

$$E_{(j)}^{N-1} = \sum_{i \neq j} \epsilon_i n_i = E^N - \epsilon_j. \quad (7.11)$$

Таким образом, формула (7.4) превращается в формулу:

$$c_j(t) \Phi^N = \Phi_{(j)}^{N-1} \exp [i (E_{(j)}^{N-1} - E^N) t] = c_j \Phi^N \exp (-i \epsilon_j t). \quad (7.12)$$

Разумеется, здесь мы предположили, что однодетерминантная волновая функция Φ^N содержит функцию ϕ_j , так что число заполнения n_j равно единице. Если это не так, то правая и левая части формулы (7.4) обращаются в нуль.

Таким образом, мы получили, что

$$c_j(t) = c_j \exp (-i \epsilon_j t) \quad (7.13)$$

и, следовательно,

$$c_j^\dagger(t) = c_j^\dagger \exp (i \epsilon_j t). \quad (7.14)$$

Заметим, что любое произведение операторов рождения и уничтожения, взятых в шредингеровском представлении, при переходе к представлению взаимодействия преобразуется путем замены в нем операторов c_j и c_j^\dagger на операторы $c_j(t)$ и $c_j^\dagger(t)$;

например,

$$\begin{aligned} \exp(iH_0 t) c_i^\dagger c_j \exp(-iH_0 t) &= \\ &= \exp(iH_0 t) c_i^\dagger \exp(-iH_0 t) \exp(iH_0 t) c_j \exp(-iH_0 t) = \\ &= c_i^\dagger(t) c_j(t). \end{aligned} \quad (7.15)$$

§ 2. Гамильтониан взаимодействия и энергия основного состояния

Гамильтониан взаимодействия H' в шредингеровском представлении дается формулой

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (7.16)$$

[см. формулу (2.68)]. Согласно предписаниям § 2 гл. 6, мы должны этот гамильтониан H' умножить на $\exp(\alpha t)$ и преобразовать его к представлению взаимодействия. Так, для гамильтониана $H_I(t)$ [см. (6.11)] мы получим следующую формулу:

$$\begin{aligned} H_I(t) &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger(t) c_j^\dagger(t) c_l(t) c_k(t) \exp(\alpha t) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \times \\ &\quad \times \exp[i(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_l - \epsilon_k)t] \exp(\alpha t). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Полная энергетическая поправка ΔE к энергии основного состояния, обусловленная взаимодействием, вычисляется по формуле (6.22); чтобы эту поправку изучить, необходимо сначала исследовать выражение для матричного элемента $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$. Для этого рассмотрим величины U_n [см. (6.24)] и A_n [см. (6.27)]. Для A_1 имеем следующую формулу:

$$\begin{aligned} A_1 &= \langle \Phi_0 | U_1 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (-i) \int_{-\infty}^t H_1(t_1) dt_1 | \Phi_0 \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} i \sum_{ijkl} \langle ij | v | kl \rangle \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_0 \rangle \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t \exp[i(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_l - \epsilon_k)t_1] \exp(\alpha t_1) dt_1 = \\ &= -\frac{1}{2} i \sum_{ijkl} \langle ij | v | kl \rangle \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k | \Phi_0 \rangle \frac{\exp[(i\Delta_1 + \alpha)t]}{i\Delta_1 + \alpha}, \end{aligned} \quad (7.18)$$

в которой

$$\Delta_1 = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_l - \varepsilon_k. \quad (7.19)$$

Для A_2 имеем окончательную формулу

$$\begin{aligned} A_2 &= \langle \Phi_0 | U_2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | (-i)^2 \int_{-\infty}^t H_1(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_1(t_2) dt_2 | \Phi_0 \rangle = \\ &= \left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \sum_{ijkl} \sum_{mnpq} \langle ij | v | kl \rangle \langle mn | v | pq \rangle \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_m^\dagger c_n^\dagger c_q c_p | \Phi_0 \rangle \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t \exp[i(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_l - \varepsilon_k)t_1] \exp(\alpha t_1) dt_1 \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{t_1} \exp[i(\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_q - \varepsilon_p)t_2] \exp(\alpha t_2) dt_2 = \\ &= \left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \sum_{ijkl} \sum_{mnpq} \langle ij | v | kl \rangle \langle mn | v | pq \rangle \times \\ &\quad \times \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_m^\dagger c_n^\dagger c_q c_p | \Phi_0 \rangle \frac{\exp\{[i(\Delta_1 + \Delta_2) + 2\alpha]t\}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2) + 2\alpha](i\Delta_2 + \alpha)}, \end{aligned} \quad (7.20)$$

в которой

$$\Delta_2 = \varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_q - \varepsilon_p. \quad (7.21)$$

Для A_n находим формулу, обобщающую (7.18) и (7.20):

$$\begin{aligned} A_n &= \langle \Phi_0 | U_n | \Phi_0 \rangle = \left(-\frac{1}{2}i\right)^n \sum_{ijkl} \dots \sum_{rsuw} \langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle \times \\ &\quad \times \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} \exp[(i\Delta_2 + \alpha)t_2] dt_2 \dots \\ &\quad \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \exp[(i\Delta_n + \alpha)t_n] dt_n = \\ &= \left(-\frac{1}{2}i\right)^n \sum_{ijkl} \dots \sum_{rsuw} \langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle \times \\ &\quad \times \frac{\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle \exp\{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha]t\}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha][i(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) + (n-1)\alpha] \dots (i\Delta_n + \alpha)}, \end{aligned} \quad (7.22)$$

здесь, например,

$$\Delta_n = \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_u - \varepsilon_w \quad (7.23)$$

и т. д.

Формула для A_n , конечно, довольно сложная. Правда, ее сразу же можно немного упростить, если принять во внимание, что входящий в нее матричный элемент

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i^\dagger c_i c_k \dots c_r^\dagger c_r^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle$$

во многих случаях обращается в нуль, а именно он обращается в нуль всегда, когда в этом матричном элементе операторы рождения и уничтожения *нельзя* объединить таким образом в пары, чтобы какое-то рождаемое одноэлектронное состояние затем обязательно уничтожалось, и наоборот¹⁾). Вместе с тем, даже с учетом случаев обращения в нуль рассмотренного матричного элемента, провести общее исследование выражения (7.22) для A_n все же довольно трудно, и здесь очень помогает специально развитый для этой цели особый прием, позволяющий наглядно изображать отдельные слагаемые в формуле (7.22) диаграммами. Этим приемом мы еще будем специально заниматься. Однако прежде введем еще одни операторы рождения и уничтожения, которые будут связаны с рождением и уничтожением частиц и дырок в основном состоянии Φ_0 невозмущенной многоэлектронной системы (другими словами, мы встанем на ту точку зрения, что основное состояние Φ_0 является «ва-

¹⁾ Это кратко сформулированное автором условие, позволяющее определять, когда рассматриваемый матричный элемент $\langle \rangle$ отличен от нуля, в более полной формулировке выглядит следующим образом.

Для того чтобы среднее $\langle \rangle$ было отличным от нуля, необходимо и достаточно, чтобы выполнялись следующие условия:

а) чтобы все отдельные операторы рождения и уничтожения в нем могли быть объединены в такие пары, в каждую из которых входит один оператор рождения c_i^\dagger и один оператор уничтожения c_i , обязательно с *одним и тем же* одноэлектронным индексом i ;

б) если такая пара операторов (рождения c_i^\dagger и уничтожения c_i) имеет одинаковый *дырочный* индекс i , т. е. индекс, для которого $n_i = 1$ для состояния Φ_0 , то операторы этой пары в среднем должны обязательно располагаться так, чтобы оператор рождения стоял *слева* от оператора уничтожения;

в) если какая-то пара операторов (рождения c_i^\dagger и уничтожения c_i) имеет одинаковый *частичный* индекс i , т. е. индекс, для которого $n_i = 0$ для состояния Φ_0 , то операторы этой пары в среднем должны обязательно располагаться так, чтобы оператор рождения стоял *справа* от оператора уничтожения;

г) если имеется в среднем $\langle \rangle$ не одна, а несколько таких пар операторов рождения и уничтожения для какого-то одного одноэлектронного индекса i , т. е. если с самого начала в среднем $\langle \rangle$ было не два, а четыре, шесть или более операторов рождения и уничтожения, обладавших одним и тем же одноэлектронным индексом i , то необходимо, чтобы операторы отдельных пар были расположены так, чтобы они действовали на правое состояние Φ_0 в среднем $\langle \rangle$ последовательно: после того как подействуют операторы одной пары, начнут действовать операторы другой пары, затем операторы третьей пары и т. д., другими словами, эти пары в среднем как бы не должны «пересекаться». — *Прим. перев.*

куумным состоянием» для незаполненных возбужденных в нем одноэлектронных состояний и заполненных невозбужденных в нем одноэлектронных состояний).

§ 3. Операторы рождения и уничтожения частиц и дырок

Для свободного электронного газа, как это было объяснено в гл. 3, волновая функция Φ_0 основного состояния (невозмущенной многоэлектронной системы) является однодетерминантной функцией, составленной из одноэлектронных функций $\phi_k(x_i)$, волновые векторы k которых лежат внутри сферы Ферми в k -пространстве. Другими словами, каждое одноэлектронное состояние при $k \leq k_F$ занято, а при $k > k_F$ свободно. Состояния, лежащие внутри сферы Ферми, будем называть *невозбужденными* одноэлектронными состояниями, а лежащие вне сферы Ферми — *возбужденными* одноэлектронными состояниями. Всякую другую собственную функцию Φ гамильтониана H_0 можно описать, указывая, какие из возбужденных одноэлектронных состояний в ней оказались занятыми и какие из невозбужденных одноэлектронных состояний — свободными. Незанятые, свободные невозбужденные состояния называются *дырками*; поэтому уничтожение электрона в занятом невозбужденном состоянии можно рассматривать как рождение дырки в этом состоянии, а рождение электрона в незанятом невозбужденном состоянии — как уничтожение дырки в этом состоянии. Занятые возбужденные состояния называются *частицами*; уничтожение электрона в занятом возбужденном состоянии можно рассматривать как уничтожение частицы в этом состоянии, а рождение электрона в занятом возбужденном состоянии — как рождение частицы в этом состоянии.

Хотя, разумеется, случай свободного электронного газа единственный, в котором все вычисления могут быть проведены до конца, т. е., вообще говоря, особый случай, но естественно возникающей в нем концепцией частиц и дырок мы можем пользоваться и при исследовании более общих не взаимодействующих многоэлектронных систем.

Так, например, можно рассмотреть систему электронов в металле, где они движутся независимо друг от друга в периодическом поле, создаваемом ионными остовами решетки, причем потенциальная функция $V(\mathbf{r}_i)$, входящая в выражение (1.2) для H_0 , — периодическая функция с периодом решетки. Для этой многоэлектронной системы можно построить однодетерминантные собственные функции гамильтониана H_0 , взяв в качестве исходных те ортонормированные одноэлектронные функции, орбитальные функции для которых являются собственными функциями урав-

нения (6.2). Поскольку $V(\mathbf{r})$ — периодическая функция, эти собственные функции оказываются так называемыми *блоховскими функциями*; они имеют следующий общий вид:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.24)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом решетки. Допустимые значения вектора \mathbf{k} в (7.24) различные для разных типов кристаллических решеток. Одноэлектронные функции, из которых строится функция основного состояния Φ_0 , характеризуются такими \mathbf{k} , которые лежат внутри некоторой определенной поверхности (постоянной энергии) в \mathbf{k} -пространстве, однако теперь в отличие от свободного электронного газа эта поверхность не сферическая. Эту поверхность мы будем называть *поверхностью Ферми*, а соответствующую одноэлектронную энергию [собственное значение уравнения (6.2)] будем обозначать $\epsilon_{\mathbf{F}}$. *Возбужденные* одноэлектронные состояния — это те состояния, энергия которых $\epsilon(\mathbf{k}) > \epsilon_{\mathbf{F}}$, а *невозбужденные* одноэлектронные состояния — те, для которых $\epsilon(\mathbf{k}) \leq \epsilon_{\mathbf{F}}$. [В точности такое же определение можно было бы дать возбужденным и невозбужденным одноэлектронным состояниям и в разобранным выше случае свободного электронного газа; впрочем, для него можно было бы использовать неравенства $k > k_{\mathbf{F}}$ и $k \leq k_{\mathbf{F}}$, которые теперь (для блоховских функций) не имеют никакого смысла, поскольку по модулю \mathbf{k} не является постоянным на несферической поверхности Ферми.]

Всякую однодетерминантную собственную функцию гамильтониана H_0 можно и в рассматриваемом случае блоховских электронов описать, указывая занятые дырками невозбужденные одноэлектронные состояния, т. е. незанятые одноэлектронные состояния, лежащие внутри поверхности Ферми, и занятые частицами возбужденные одноэлектронные состояния, т. е. лежащие вне поверхности Ферми.

Теперь мы в состоянии формально определить операторы рождения и уничтожения дырок и частиц (иначе невозбужденных и возбужденных одноэлектронных состояний), выражая их через введенные нами ранее операторы рождения и уничтожения одноэлектронных состояний.

При $\epsilon_i > \epsilon_{\mathbf{F}}$

$$\begin{aligned} c_i^\dagger &= a_i^\dagger \quad (\text{оператор рождения частицы}), \\ c_i &= a_i \quad (\text{оператор уничтожения частицы}); \end{aligned} \quad (7.25)$$

При $\epsilon_j \leq \epsilon_{\mathbf{F}}$

$$\begin{aligned} c_j^\dagger &= b_j \quad (\text{оператор уничтожения дырки}), \\ c_j &= b_j^\dagger \quad (\text{оператор рождения дырки}). \end{aligned} \quad (7.26)$$

Операторы a_i^\dagger , a_i относятся к возбужденным одноэлектронным состояниям, или частицам (располагающимся вне поверхности Ферми), а операторы b_i^\dagger , b_i — к невозбужденным одноэлектронным состояниям, или дыркам (располагающимся внутри поверхности Ферми). Здесь мы использовали различные индексы i и j просто для того, чтобы подчеркнуть, что частичные и дырочные состояния — *разные* одноэлектронные состояния, так что всегда для них

$$\epsilon_i \neq \epsilon_j \quad (7.27)$$

и даже

$$k_i \neq k_j. \quad (7.28)$$

Коммутационные соотношения для частичных и дырочных операторов рождения и уничтожения немедленно следуют из коммутационных соотношений (2.53)—(2.55) для операторов c_i^\dagger , c_i . Они имеют следующий вид:

$$\{a_i^\dagger, a_k\} = \delta_{ik}, \quad (7.29)$$

$$\{b_j^\dagger, b_l\} = \delta_{jl}; \quad (7.30)$$

согласно (7.28), все остальные антикоммутизаторы равны нулю.

Поскольку в основном состоянии Φ_0 нет ни дырок, ни частиц, так как это вакуумное состояние, то

$$a_i \Phi_0 = 0, \quad (7.31)$$

$$b_j \Phi_0 = 0. \quad (7.32)$$

Нулевой гамильтониан H_0 , определяемый (7.8), можно теперь записать по-новому, выразив его через операторы рождения и уничтожения частиц и дырок:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i = \\ &= \sum_{\epsilon_j \leq \epsilon_F} \epsilon_j c_j^\dagger c_j + \sum_{\epsilon_i > \epsilon_F} \epsilon_i c_i^\dagger c_i = \\ &= \sum_{\epsilon_j \leq \epsilon_F} \epsilon_j b_j b_j^\dagger + \sum_{\epsilon_i > \epsilon_F} \epsilon_i a_i^\dagger a_i = \\ &= \sum_{\epsilon_j \leq \epsilon_F} \epsilon_j - \sum_{\epsilon_j \leq \epsilon_F} \epsilon_j b_j^\dagger b_j + \sum_{\epsilon_i > \epsilon_F} \epsilon_i a_i^\dagger a_i; \end{aligned} \quad (7.33)$$

при получении последнего равенства мы воспользовались антикоммутиационным соотношением (7.30). Первое слагаемое в последней строке формулы (7.33) дает энергию состояния Φ_0 .

В представлении взаимодействия, используя (7.13) и (7.14), а также определения (7.25) и (7.26), для операторов рождения

и уничтожения частиц и дырок мы имеем следующие формулы:

$$\begin{aligned} a_i(t) &= a_i \exp(-i\varepsilon_i t), \\ a_i^\dagger(t) &= a_i^\dagger \exp(i\varepsilon_i t), \\ b_j(t) &= b_j \exp(i\varepsilon_j t), \\ b_j^\dagger(t) &= b_j^\dagger \exp(-i\varepsilon_j t). \end{aligned} \quad (7.34)$$

§ 4. Фейнмановские диаграммы

Как мы уже сказали, наша основная цель сейчас — исследовать отдельные слагаемые, появляющиеся в выражении для $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$, с помощью сопоставления им специальных диаграмм. Они подобны диаграммам, которые рассматривал Фейнман¹⁾ в своей теории позитронов, и их поэтому обычно называют *фейнмановскими диаграммами*.

Напомним, что выражение (6.24) для U_n содержит операторы $H_I(t_1), \dots, H_I(t_n)$, причем каждый отдельный оператор $H_I(t)$ дается формулой (7.17). Прежде всего мы объясним, как графически изображается отдельное слагаемое

$$\frac{1}{2} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \exp[i(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_l - \varepsilon_k)t] \exp(at), \quad (7.35)$$

входящее в формулу (7.17) для $H_I(t)^2$.

1. Диаграммы первого порядка

Нарисуем горизонтальную пунктирную линию, называемую *линией взаимодействия*, и к каждой ее концевой точке, называемой *вертексом*³⁾, присоединим по две сплошные линии со стрелками, указывающими направления этих линий, так что в

¹⁾ См. *Feynman R*, Phys. Rev., 76, 749 (1949). Фейнмановские диаграммы, предложенные в этой работе, впервые в многочастичной теории использовал Голдстоун. [См. *Goldstone J*, Proc. Roy. Soc., A239, 267 (1957)] Довольно часто поэтому фейнмановские диаграммы в приложении к теории многочастичных квантовомеханических систем называют *диаграммами Голдстоуна*. Некоторые авторы, правда, предложили свои собственные варианты диаграммной техники, и это привело к некоторой путанице в литературе

²⁾ Читателю следует обратить внимание на то, что автор фактически строит фейнмановские диаграммы не для величин U_n [см. (6.24)], появляющихся в формуле (6.23) для оператора $U_\alpha(t, -\infty)$, а для величин A_n [см. (7.22)], появляющихся в формуле (6.26) для матричного элемента $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$. — *Прим. перев.*

³⁾ Здесь следует сразу заметить, что имеется много вариантов терминологии в теории фейнмановских диаграмм, так же как и разных вариантов самих этих диаграмм, используемых в многочастичной квантовомеханической теории. Иногда, например, вертексом называют саму линию взаимодействия. Это название, однако, как нам кажется, пригодно только для узловых точек

каждом вертексе одна линия входит в него, а одна линия выходит из него. Сплошные линии, присоединенные к левому вертексу, изображают соответственно операторы c_i^+ и c_k , входящие в формулу (7.35), а присоединенные к правому вертексу — операторы c_j^+ и c_l , также входящие в формулу (7.35). Общее направление сплошных линий, т. е. идут ли они снизу вверх или сверху вниз (углы, которые они образуют с линией взаимодействия, для нас совершенно неважны), а также направления стрелок на этих линиях по отношению к вертексам, к которым присоединены эти линии, указывают на то, являются ли изображаемые сплошными линиями операторы частичными или дырочными, а также соответственно являются ли они операторами рождения или уничтожения, причем надо руководствоваться следующими правилами.

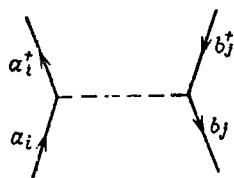
1. Линия, идущая *снизу вверх* и *выходящая* из вертекса, изображает *рождение частицы* в некотором возбужденном состоянии; на этой линии ставится оператор a_i^+ (см. фиг. 7.1).

2. Линия, идущая *снизу вверх* и *входящая* в вертекс, изображает *уничтожение частицы* в некотором возбужденном состоянии; на этой линии ставится оператор a_i (см. фиг. 7.1).

3. Линия, идущая *сверху вниз* и *входящая* в вертекс, изображает *рождение дырки*; на этой линии ставится оператор b_j^+ (см. фиг. 7.1).

4. Линия, идущая *сверху вниз* и *выходящая* из вертекса, изображает *уничтожение дырки*; на этой линии ставится оператор b_j (см. фиг. 7.1).

Отметим, что линии, идущие *снизу вверх*, изображают *частицы*, а линии, идущие *сверху вниз*, изображают *дырки*. *Выходящие* из вертекса линии связаны с *рождением* частицы или *уничтожением* дырки, т. е. с рождением электрона в незаполненном возбужденном состоянии или с рождением электрона в незаполненном невозбужденном состоянии соответственно. *Входящие* в



Фиг. 7.1. Диаграмма первого порядка, изображающая отдельное операторное слагаемое в $H_1(t)$.

Она имеет линию взаимодействия (пунктирную) и два вертекса, к которым присоединены сплошные линии (со стрелками), изображающие частичные и дырочные операторы рождения и уничтожения.

таких (довольно часто используемых в литературе) диаграмм, которые получаются из рассматриваемых в данной книге диаграмм Голдстоуна при стягивании каждой из линий взаимодействия в точку. Наша терминология, таким образом, относится именно к диаграммам Голдстоуна. [В русской литературе по теории фейнмановских диаграмм часто используют термин не «вертекс», а «вершина». — Прим. перев.]

вертекс линии связаны с *уничтожением* частицы или *рождением* дырки, т. е. с уничтожением электрона в заполненном возбужденном состоянии или с уничтожением электрона в заполненном невозбужденном состоянии соответственно.

Линии обычно снабжают индексами¹⁾ тех одноэлектронных состояний, к которым они относятся, так что по приведенной на фиг. 7.1 диаграмме можно однозначно восстановить изображаемое ею операторное выражение: матричный элемент, произведение четырех операторов рождения и уничтожения (их правильный порядок следования в произведении), а также соответствующий временной множитель, т. е. восстановить выражение вида (7.35).

Диаграммы типа изображенной на фиг. 7.1 мы будем называть *диаграммами первого порядка*²⁾. Разумеется, мы можем рассмотреть и более важные диаграммы, порядок которых выше первого и которые изображают отдельные операторные слагаемые, появляющиеся в сложной сумме для величины $H_I(t_1)H_I(t_2) \dots H_I(t_n)$, возникающей, если вместо каждого оператора $H_I(t)$, имеющегося в этой величине, поставить его выражение, даваемое формулой (7.17). Между прочим, заметим, что диаграммами первого порядка можно также изображать операторные слагаемые, имеющиеся в сумме в выражении для невременного оператора H' , определяемого (2.68).

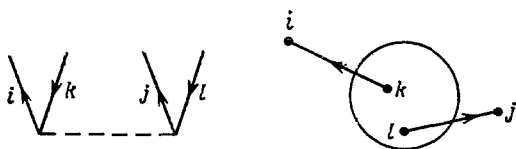
Очень удобно операторное выражение, изображаемое некоторой данной диаграммой первого порядка, составлять следующим образом. Нужно сначала получить правильное выражение для двухэлектронного матричного элемента взаимодействия v . Для этого надо написать слева в этом матричном элементе индексы линий, *покидающих* вертексы рассматриваемой диаграммы первого порядка (на первом месте следует поставить индекс линии для левого, на втором месте — индекс линии для правого вертексов). Справа в этом матричном элементе надо поставить индексы линий, *входящих* в вертексы рассматриваемой диаграммы (на первом месте индекс линии для левого вертекса, на втором месте — индекс линии для правого вертексов). Порядок операторов рождения и уничтожения в произведении операторов восстанавливаемого операторного выражения фиксируется ви-

¹⁾ В дальнейшем мы не будем следовать предписанию, сформулированному в связи с выражениями (7.25) и (7.26), о том, что индекс i всегда должен относиться к частичному, а индекс j к дырочному одноэлектронному состоянию. Читателю достаточно только всегда помнить, что частичный индекс никогда не может быть одновременно и дырочным индексом, и наоборот.

²⁾ Отметим, что здесь автор говорит о диаграммах для величин U_1 . Далее автор говорит о диаграммах для величин U_n . Однако в конечном счете автор строит диаграммы не для этих величин U_n , а для величин A_n . — *Прим. перев.*

дом полученного двухэлектронного матричного элемента. Например, для двухэлектронного матричного элемента $\langle ij|v|kl\rangle$ имеем произведение операторов рождения и уничтожения $c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k$. Следует помнить, что, например, оператор c_i^\dagger должен браться в форме a_i^\dagger или b_i^\dagger в зависимости от того, будет ли одноэлектронное состояние ϕ_i возбужденным или невозбужденным одноэлектронным состоянием для Φ_0 , а, например, оператор c_l — в форме a_l или b_l^\dagger и т. д.

Рассмотрим теперь несколько примеров, в которых ради простоты мы не будем выписывать очевидных временных множителей вроде множителя $\exp[i(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)t]$, сопровождающего двухэлектронный матричный элемент $\langle ij|v|kl\rangle$, а также не



Фиг. 7.2.

будем специально выписывать всегда одинаковые множители вида $1/2 \exp(\alpha t)$.

1. Операторное выражение

$$\langle ij|v|kl\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger b_l^\dagger b_k^\dagger$$

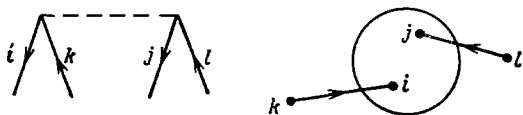
изображается диаграммой, приведенной на фиг. 7.2. Это выражение описывает процесс перехода двух электронов из состояний ϕ_k, ϕ_l , лежащих внутри поверхности Ферми, соответственно в состояния ϕ_i, ϕ_j , лежащие вне поверхности Ферми; при этом внутри поверхности Ферми на местах состояний ϕ_k, ϕ_l образуются дырки. Для того чтобы помочь читателю лучше представить себе этот процесс, мы справа на фиг. 7.2 рядом с фейнмановской диаграммой процесса привели условную схему этого процесса. Круг на ней изображает поверхность Ферми, а две линии со стрелками наглядно иллюстрируют, что электрон из состояния ϕ_k переходит в состояние ϕ_i , а электрон из состояния ϕ_l переходит в состояние ϕ_j ¹⁾.

¹⁾ Впрочем, здесь имеется неоднозначность: можно с равным успехом заявить, что первый электрон переходит не из состояния ϕ_k в состояние ϕ_i , а из состояния ϕ_k в состояние ϕ_j и что второй электрон переходит не из состояния ϕ_l в состояние ϕ_j , а из состояния ϕ_l в состояние ϕ_i ; так мы пришли бы, разумеется, к тому же самому конечному состоянию. Наша первая интерпретация, конечно, более естественна, поскольку в интеграле (1.58) для $\langle ij|v|kl\rangle$ функции ϕ_i^* и ϕ_k зависят от одной переменной x_1 , а функции

2. Операторное выражение

$$\langle ij | v | kl \rangle b_i b_j a_l a_k$$

изображается диаграммой, приведенной на фиг. 7.3¹⁾. Она описывает процесс, при котором два электрона из возбужденных



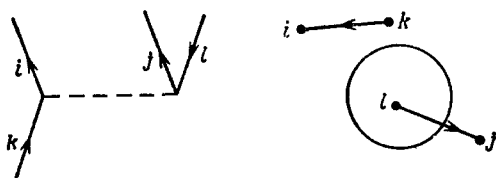
Фиг. 7.3.

состояний переходят в невозбужденные состояния, заполняя при этом имевшиеся дырки, как это иллюстрируется условной схемой, приведенной справа на фиг. 7.3, на которой также изображена соответствующая фейнмановская диаграмма.

3. Операторное выражение

$$\langle ij | v | kl \rangle a_i^+ a_j^+ b_l^+ b_k$$

изображается диаграммой на фиг. 7.4. Она описывает процесс, при котором один электрон переходит из возбужденного состоя-



Фиг. 7.4.

ния ϕ_k в возбужденное состояние ϕ_i , а другой — из невозбужденного состояния ϕ_l в возбужденное состояние ϕ_j ; при этом последний электрон оставляет после себя дырку.

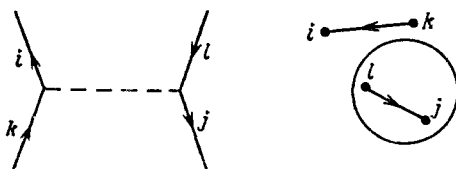
4. Операторное выражение

$$\langle ij | v | kl \rangle a_i^+ b_j b_l^+ a_k$$

ϕ_j^* и ϕ_l — от другой переменной x_2 . Вместе с тем мы должны все же подчеркнуть, что наш выбор из двух возможностей произволен, так как общая формула для оператора $H_1(t)$ полностью симметрична в отношении перестановки i и j .

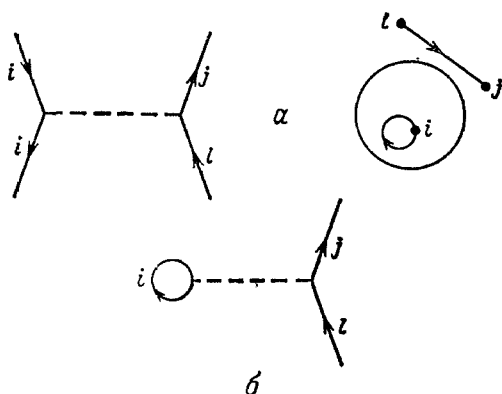
¹⁾ Каждую приводимую диаграмму следует рассматривать как полную иллюстрацию соответствующего операторного выражения. Диаграммы на фиг. 7.2 и 7.3, если их понимать буквально, не могут относиться к одной и той же многоэлектронной системе, поскольку для ее основного состояния, например, одноэлектронное состояние ϕ_i не может быть одновременно и возбужденным и невозбужденным.

изображается диаграммой на фиг. 7.5. Она описывает процесс, при котором один электрон переходит из возбужденного состояния ϕ_k в возбужденное состояние ϕ_i , а другой — из невозбужденного состояния ϕ_l , в котором рождается дырка, в невозбужденное состояние ϕ_j , в котором уничтожается дырка.



Фиг. 7.5.

5. Два оператора — один рождения, а другой уничтожения — могут относиться к одному и тому же состоянию. Тогда линии, изображающие оба эти оператора, можно замкнуть и об-



Фиг. 7.6.

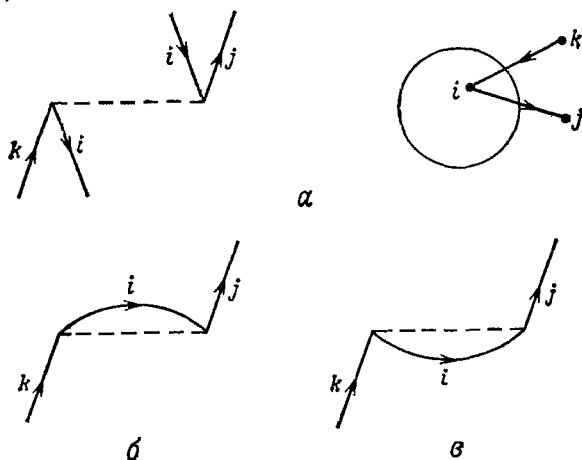
разовать одну сплошную линию, или так называемую петлю¹⁾. Например, операторное слагаемое

$$\langle ij | v | il \rangle b_l a_j^\dagger a_i b_i^\dagger,$$

изображенное диаграммой на фиг. 7.6, а, обычно представляют не этой диаграммой, а диаграммой на фиг. 7.6, б. Эта последняя

¹⁾ Для фактически рассматриваемых здесь автором диаграмм для H' [см. (2.68)] петля (или сплошная линия, соединяющая друг с другом оба вертекса, расположенные в конечных точках горизонтальной линии взаимодействия) изображает оператор $b_l^\dagger b_i$, где i — индекс соответствующего дырочного состояния. — Прим. перев.

диаграмма описывает процесс взаимодействия, в котором принимает участие невозбужденная частица, при этом взаимодействии не меняющая своего первоначального состояния ϕ_i , как это проиллюстрировано на условной схеме, приведенной справа на фиг. 7.6, а.

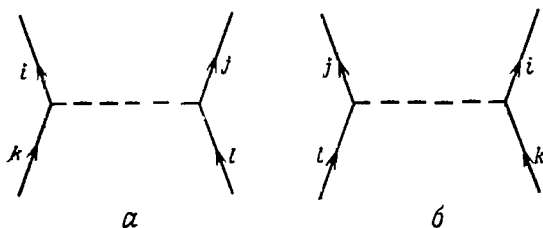


Фиг. 7.7.

6. В качестве другого примера рассмотрим операторное слагаемое

$$\langle ij | v | kl \rangle b_l a_l^\dagger b_i^\dagger a_k,$$

изображенное диаграммой на фиг. 7.7, а; обычно это слагаемое представляют одной из диаграмм, изображенных на фиг. 7.7, б



Фиг. 7.8.

или в. На этот раз две линии, изображающие оператор рождения и оператор уничтожения одной и той же дырки, присоединяются к разным вертексам. Тем не менее они опять могут быть объединены в одну сплошную линию, или петлю, выходящую из одного вертекса и входящую в другой вертекс рассматриваемой диаграммы. Принято изображать эту петлю расположенной це-

ликом либо с одной, либо с другой стороны от линии взаимодействия, хотя непосредственно из фиг. 7.7, а видно, что получается сплошная линия синусоидальной формы, пересекающая линию взаимодействия.

Важно отметить, что диаграммы первого порядка, получаемые одна из другой перестановкой их вертексов, фактически представляют одно и то же операторное выражение, хотя и записанное по-разному.

Например, рассмотрим две диаграммы, изображенные на фиг. 7.8. Диаграмма на фиг. 7.8, а изображает операторное выражение

$$\langle ij | v | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \quad (7.36)$$

а диаграмма на фиг. 7.8, б, получаемая из диаграммы на фиг. 7.8, а перестановкой обоих вертексов, изображает операторное выражение

$$\langle ji | v | lk \rangle a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l. \quad (7.37)$$

Как легко убедиться, используя коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения частиц, имеем

$$a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l = a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k^{-1} \quad (7.38)$$

при условии, что $i \neq j$ и $k \neq l$ (рассматривать случай $i = j$ или $k = l$ неинтересно, так как вышеприведенное операторное выражение тождественно обращается в нуль). Вследствие наличия свойства симметрии (1.51) мы имеем также соотношение

$$\langle ji | v | lk \rangle = \langle ij | v | kl \rangle. \quad (7.39)$$

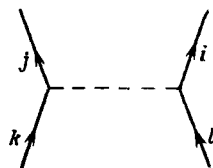
Таким образом, операторные выражения (7.36) и (7.37) тождественно равны друг другу; обе диаграммы на фиг. 7.8 изображают, следовательно, одно и то же операторное выражение.

Рассмотрим теперь диаграмму, изображенную на фиг. 7.9; она получается из диаграммы на фиг. 7.8, а после перестановки между собой двух верхних линий, присоединенных к противоположным вертексам. Рассматриваемая диаграмма изображает операторное выражение

$$\langle ji | v | kl \rangle a_j^\dagger a_i^\dagger a_l a_k = - \langle ij | v | lk \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \quad (7.40)$$

которое, вообще говоря, отличается от выражений (7.36) и (7.37).

Важно отметить, что, хотя операторные выражения (7.36) и (7.37) тождественны, каждое из них появляется самостоятельно в полной сумме в выражении (7.17) для оператора $H_I(t)$. Суммирование в выражении (7.17) можно понимать также и как



Фиг. 7.9.

суммирование по диаграммам, представляющим *различные* операторные слагаемые, при этом следует умножить окончательный результат на 2, иначе говоря, надо опустить множитель $1/2$ в (7.17).

Из рассмотрения вышеприведенных примеров читатель может получить ложное представление, что изображение отдельных операторных слагаемых, имеющих в полной сумме для оператора $H_I(t)$, нашими условными схемами (на которых представлена поверхность Ферми, возбужденные и невозбужденные частичные и дырочные состояния и т. д.) более наглядно, чем изображение их фейнмановскими диаграммами. Конечно, пока что это так. Всю элегантность теории фейнмановских диаграмм читатель поймет и оценит только после того, как приступит к рассмотрению диаграмм второго и более высоких порядков, которыми изображаются отдельные операторные слагаемые, появляющиеся в сумме для произведения $H_I(t_1)H_I(t_2) \dots H_I(t_n)$ операторов взаимодействия, причем в этом произведении отдельные $H_I(t_i)$ берутся в различные моменты времени. Использование условных схем с изображением поверхности Ферми при этом оказывается громоздким и совсем не наглядным.

2. Диаграммы второго и более высоких порядков

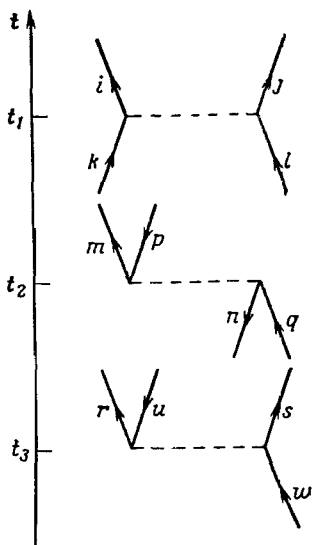
Выражение (6.24) для U_n содержит произведение операторов взаимодействия $H_I(t)$, т. е. $H_I(t_1) \dots H_I(t_n)$, причем в этом произведении каждый оператор $H_I(t)$ является суммой своих операторных слагаемых [см. выражение (7.17)]. Для того чтобы изобразить диаграммой отдельное операторное слагаемое в получающейся таким образом многократной сумме, представляющей U_n , мы должны поступить следующим образом. Нужно нарисовать n пунктирных линий взаимодействия одну над другой, по одной линии для каждого оператора $H_I(t)$, имеющегося в произведении $H_I(t_1) \dots H_I(t_n)$, причем самой верхней должна быть линия для t_1 , ниже линия для t_2 и т. д. Затем нужно нарисовать частичные и дырочные линии, присоединенные к каждому вертексу каждой линии взаимодействия, и снабдить их индексами, как это было пояснено выше. Так мы получаем совершенно однозначное и наглядное изображение отдельных операторных слагаемых в суммах (7.17) для операторов взаимодействия $H_I(t_1), \dots, H_I(t_n)$ [причем эти операторные слагаемые мы изображаем таким образом, чтобы непосредственно было легко восстановить их правильный порядок в произведении $H_I(t_1) \dots H_I(t_n)$], иначе говоря, мы изображаем отдельное операторное слагаемое, имеющееся в рассматриваемой многократной сумме для U_n . На фиг. 7.10 изображено одно такое операторное слагаемое, встречающееся в сумме для U_3 .

Поскольку, в силу только что упомянутого нами условия, времена увеличиваются при движении снизу вверх на диаграмме (так как $t_1 > t_2 > \dots > t_n$) и поскольку линии, идущие снизу вверх, изображают частицы, а идущие сверху вниз дырки, то часто говорят, что частицы движутся по времени, а дырки — против времени.

Самое главное достоинство описанной процедуры изображения диаграммами отдельных операторных слагаемых, имеющих в сумме для U_n , состоит в том, что она позволяет построить диаграммы для величин A_n , определяемых (7.22), и расклассифицировать отдельные слагаемые, появляющиеся при раскрытии нашей основной величины $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$, на существенные и несущественные, что необходимо для вычисления энергии основного состояния, точнее энергетического сдвига ΔE . Каждая величина A_n — это сложная $4n$ -кратная сумма отдельных слагаемых, каждое из которых можно представить своей диаграммой¹⁾. При этом важно учитывать, что матричный элемент²⁾ общего вида

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle \quad (7.41)$$

не обращается в нуль тогда и только тогда, когда операторы рождения и уничтожения, имеющиеся в нем, удастся объединить в пары с одинаковыми индексами³⁾. Если рассматриваемый матричный элемент не обращается в нуль, то это означает, что



Фиг. 7.10. Диаграммное изображение отдельного слагаемого в U_3 .

¹⁾ Обратим внимание читателя, что здесь автор говорит о новых диаграммах, а именно для величин A_n . — Прим. перев.

²⁾ После того как полностью разовьем теорию фейнмановских диаграмм, мы перестанем говорить о частичных и дырочных операторах рождения и уничтожения. Другими словами, мы будем использовать общее обозначение c_i^\dagger , не указывая явно, является ли этот оператор оператором a_i^\dagger или b_i^\dagger , и обозначение c_i , не указывая, является ли этот оператор оператором a_i или b_i^\dagger . Во всех конкретных ситуациях направление линий, изображающей данное одноэлектронное состояние для данной фейнмановской диаграммы, будет указывать, имеем ли мы дело с частичным или дырочным состоянием.

³⁾ Важен не только сам факт возможности объединения операторов рождения и уничтожения в пары операторов, обладающих одинаковыми индексами, но важно также — какие это пары, как об этом было уже сказано в примечании на стр. 152. — Прим. перев.

на диаграмме для величины U_n для каждой сплошной линии, изображающей оператор рождения частицы или дырки, обязательно существует соответствующая сплошная линия с тем же индексом, изображающая оператор уничтожения этой частицы или дырки. Объединяя в сплошную линию две линии, изображающие операторы рождения и уничтожения одного и того же одноэлектронного состояния вне зависимости от того, присоединены ли эти две линии к одному и тому же вертексу, т. е. образуя петлю, или к разным вертексам, мы можем сказать, что *каждая линия фейнмановской диаграммы обязательно начинается в вертексе и оканчивается в вертексе*¹⁾.

Отметим также, что, поскольку состояние Φ_0 является вакуумным как для дырок, так и для частиц, матричные элементы вида (7.41) не будут обращаться в нуль только в том случае, когда оба оператора в (7.41) c_w и c_u , изображаемые линиями, присоединенными к двум самым нижним вертексам самой нижней линии взаимодействия (фиг. 7.10), будут рождать дырки²⁾. В этих вертексах операторы c_r^\dagger и c_s^\dagger должны либо уничтожить эти рожденные дырки, либо уничтожить одну из них и родить одну частицу, либо родить две частицы. Во всех этих случаях все линии либо будут обязательно располагаться *выше* самой нижней линии взаимодействия, либо будут начинаться и оканчиваться в рассматриваемых двух вертексах самой нижней линии взаимодействия, т. е. будут являться петлями. Подобным образом оба самых крайних левых оператора в (7.41) c_l^\dagger и c_j^\dagger , изображаемые линиями, присоединенными к двум самым верхним вертексам самой верхней линии взаимодействия (фиг. 7.10), обязательно должны уничтожить две дырки³⁾; операторы c_l и c_k должны либо родить снова эти дырки, либо родить одну из них и уничтожить частицу, либо уничтожить две частицы. Во всех этих случаях все линии либо будут обязательно располагаться *ниже* самой верхней линии взаимодействия, либо будут начинаться и оканчиваться в вертексах этой самой верхней линии взаимодействия, т. е. будут являться петлями.

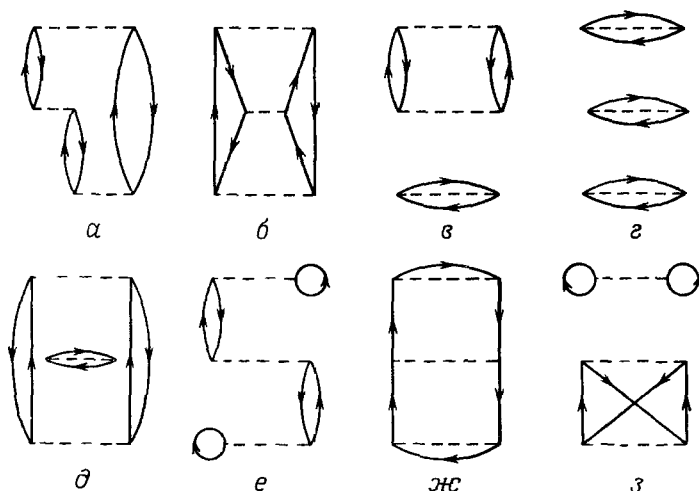
Таким образом, из этого рассуждения можно заключить, что у диаграммы не может быть линий, расположенных ниже самой

¹⁾ Здесь автор говорит о том, как из фейнмановской диаграммы для величины U_n построить соответствующую фейнмановскую диаграмму для величины A_n . При этом ему важно, чтобы операторы в среднем $\langle \rangle$, определяемом (7.41), можно было объединить определенным образом в пары операторов, обладающих одинаковыми одноэлектронными индексами (см. примечание на стр 152) — *Прим перев.*

²⁾ На фиг. 7.10 это не так: оператор c_u рождает дырку, а оператор c_w уничтожает частицу. — *Прим. перев.*

³⁾ На фиг. 7.10 это не так: операторы c_l^\dagger и c_j^\dagger рожают частицы. — *Прим. перев.*

нижней линии взаимодействия и выше самой верхней линии взаимодействия; находиться выше или ниже этих линий могут только петли.



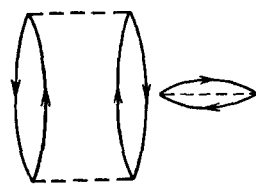
Фиг. 7.11. Типы диаграмм третьего порядка для A_3 .

Все эти замечания важно учитывать при построении диаграмм для величины $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$. Несколько типов диаграмм третьего порядка, *возможных* для величины A_3 , показано на фиг. 7.11. На этой фигуре линии отдельных диаграмм мы не снабдили одноэлектронными индексами. Аналогично будем поступать и в дальнейшем, когда нам нужно будет говорить об общем виде диаграммы, или об ее типе.

Следует отметить, что упорядоченное расположение линий взаимодействия диаграммы существенно; в то же время неважно, каковы конкретные величины длин линий взаимодействия этой диаграммы, а также расстояния между ними.

Линии взаимодействия можно сделать и короче, и длиннее и даже сдвинуть их несколько вправо или влево для того, чтобы было удобнее нарисовать диаграмму, и это все равно будет одна и та же диаграмма. Так, например, диаграмму, представленную на фиг. 7.11, д, можно нарисовать так, как это изображено на фиг. 7.12.

Ниже мы покажем, что вовсе не все диаграммы описанного выше вида для величин A_n дают вклады в энергию основного



Фиг. 7.12. Другой способ изображения типа диаграммы, представленного на фиг. 7.11, д.

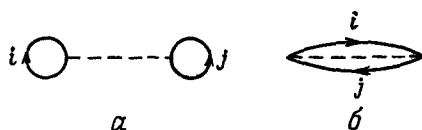
состояния, или точнее в энергетический сдвиг ΔE . Прежде, однако, поучительно разобрать несколько простых примеров, чтобы показать, как именно вычислять вклады от диаграмм в энергию основного состояния.

§ 5. Примеры вычисления вкладов от различных диаграмм в энергию основного состояния

Развернутое выражение для величины A_n , возникающей при разложении нашей основной величины $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$ в ряд теории возмущений, дается формулой (7.22). Рассмотрим вклады от соответствующих фейнмановских диаграмм в величины A_1 , A_2 и A_3 .

1. Диаграммы первого порядка

Согласно рассуждениям предыдущего параграфа, единственно возможными диаграммами первого порядка, вносящими вклады в величину A_1 , будут диаграммы, изображенные на фиг. 7.13.



Фиг. 7.13. Диаграммы первого порядка для A_1 .

Вклад в величину A_1 , определяемую (7.18), от диаграммы, изображенной на фиг. 7.13, *a*, имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2} i\right) \langle ij | v | ij \rangle \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle \frac{e^{at}}{\alpha}, \quad (7.42)$$

поскольку для этой диаграммы $\Delta_1 = 0$. При $i = j$ вклад обращается в нуль, потому что

$$c_i c_i \Phi_0 = 0, \quad (7.43)$$

а при $i \neq j$ (используя коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения) получаем

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (7.44)$$

Так как Φ_0 — вакуумное состояние для дырок и частиц, операторы c_i, c_j в (7.44) должны рождать дырки, а операторы c_i^\dagger, c_j^\dagger уничтожать их, чтобы мы могли получить ненулевой результат. Иначе говоря, мы должны считать, что $\epsilon_i, \epsilon_j \leq \epsilon_F$.

Вклад в A_1 рассмотренного типа называется «прямым» вкладом (две невозбужденные частицы взаимодействуют, оставаясь

в своих состояниях, т. е. i переходит в i и j переходит в j). Полный вклад всех прямых вкладов в величину A_1 равен

$$\left(-\frac{1}{2}i\right) \sum_{\substack{i, j \neq i \\ (e_i, e_j \leq e_F)}} \langle ij | v | ij \rangle \frac{e^{at}}{\alpha}. \quad (7.45)$$

Вклад в величину A_1 от диаграммы, изображенной на фиг. 7.13, б, имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2}i\right) \langle ij | v | ji \rangle \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j | \Phi_0 \rangle \frac{e^{at}}{\alpha}; \quad (7.46)$$

здесь мы тоже можем считать, что $i \neq j$, и, в силу того, что $e_i, e_j \leq e_F$, получаем

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j | \Phi_0 \rangle = -\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j | \Phi_0 \rangle = -1. \quad (7.47)$$

Вклад в A_1 рассмотренного типа называется «обменным» (две невозбужденные частицы обмениваются своими состояниями, т. е. i переходит в j , а j переходит в i). Полный вклад всех обменных вкладов в величину A_1 равен

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right) \sum_{\substack{i, j \neq i \\ (e_i, e_j \leq e_F)}} \langle ij | v | ji \rangle \frac{e^{at}}{\alpha}. \quad (7.48)$$

Складывая (7.45) и (7.48), находим

$$A_1 = \left(-\frac{1}{2}i\right) \sum_{\substack{i, j \\ (e_i, e_j \leq e_F)}} [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle] \frac{e^{at}}{\alpha}; \quad (7.49)$$

в этой формуле нет необходимости требовать, чтобы $i \neq j$, так как выражение в квадратных скобках при $i = j$ обращается в нуль. Другими словами, для каждого «прямого» вклада, находящегося в противоречии с принципом Паули¹⁾, имеется свой «обменный» вклад, который компенсирует его. Отметим, что подобным свойством обладают вклады от сколь угодно сложных фейнмановских диаграмм.

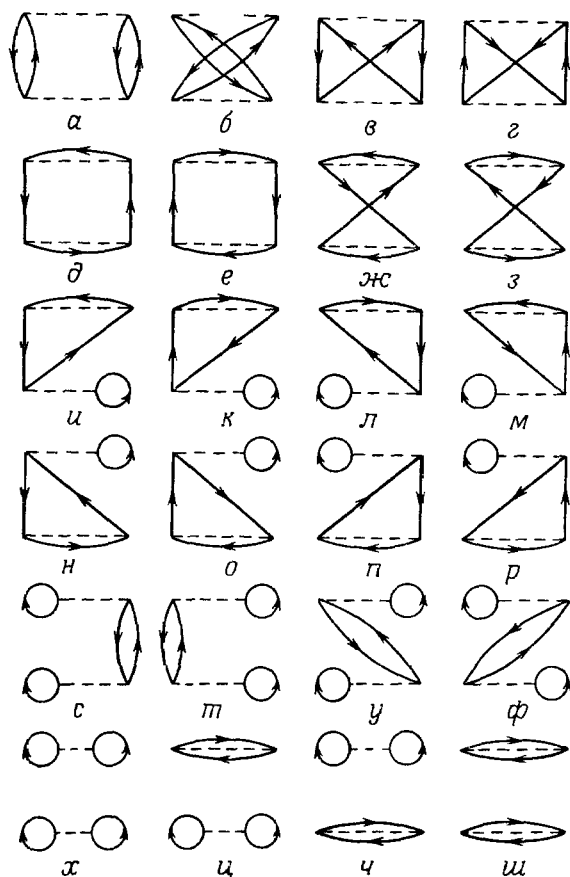
Подставляя (7.49) в (6.30), сразу получаем следующую формулу для поправки первого порядка к энергии:

$$\Delta E^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ (e_i, e_j \leq e_F)}} [\langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle]. \quad (7.50)$$

¹⁾ Принцип Паули требует, чтобы $i \neq j$, т. е. чтобы никакое одноэлектронное состояние не уничтожалось и не рождалось по два раза подряд.

2. Диаграммы второго порядка

Согласно рассуждениям п. 2 § 4 настоящей главы, все возможные типы диаграмм, которые дают вклады в величину A_2 , определяемую (7.20), приведены на фиг. 7.14. Ниже мы покажем, однако, что для свободного электронного газа при абсолютном нуле температуры в энергию основного состояния дают

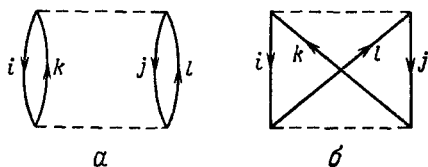


Фиг. 7.14. Типы диаграмм второго порядка для A_2 .

вклады только диаграммы, изображенные на фиг. 7.14 в верхнем ряду, причем фактически надо рассматривать только диаграммы a и v , поскольку диаграмма b получается из диаграммы a , а диаграмма g из диаграммы v путем одновременной перестановки между собой вертексов, принадлежащих какой-нибудь

одной линии взаимодействия. Ниже мы рассмотрим вклады в величину A_2 от двух диаграмм, изображенных на фиг. 7.15.

Для всех наших диаграмм временная ось направлена снизу вверх, так что верхняя линия взаимодействия у диаграмм, изображенных на фиг. 7.15, соответствует $H_I(t_1)$, а нижняя — $H_I(t_2)$.



Фиг. 7.15.

Вклад в величину A_2 , определяемую (7.20), от диаграммы, изображенной на фиг. 7.15, a , имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \langle ij | v | kl \rangle \langle kl | v | ij \rangle \times \\ \times \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle \frac{e^{2\alpha t}}{2\alpha (i \Delta_2 + \alpha)}, \quad (7.51)$$

где

$$\Delta_2 = \epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_j = -\Delta_1. \quad (7.52)$$

Для получения ненулевого результата мы должны потребовать, чтобы $i \neq j, k \neq l$. Далее, поскольку операторы $c_i^\dagger, c_j^\dagger, c_i, c_j$ должны быть дырочными (они изображаются линиями, идущими *вниз*), а операторы $c_k^\dagger, c_l^\dagger, c_k, c_l$ должны быть частичными (они изображаются линиями, идущими *вверх*), то мы можем заключить, что $\epsilon_i, \epsilon_j \leq \epsilon_F$, а $\epsilon_l, \epsilon_k > \epsilon_F$; следовательно, все индексы i, j, k, l должны быть различными. Используя для преобразования матричного элемента в (7.51) коммутационные соотношения, сразу получаем результат ¹⁾

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (7.53)$$

¹⁾ При четном числе перестановок пар соседних операторов рождения и уничтожения знак матричного элемента не меняется, при нечетном изменяется. Следовательно,

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j c_l c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_i | \Phi_0 \rangle = \quad (6 \text{ перестановок}) \\ &= \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j c_l c_k c_k^\dagger c_l^\dagger | \Phi_0 \rangle = \quad (\text{еще } 4 \text{ перестановки}) \\ &= \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j c_l^\dagger c_l c_k c_k^\dagger | \Phi_0 \rangle = \quad (\text{еще } 2 \text{ перестановки}) \\ &= 1. \end{aligned}$$

Заметим, что (поскольку c_k, c_k^\dagger — частичные операторы) $c_k^\dagger c_k \Phi_0 = 0$,

Вычисленный вклад называется «прямым» (одна частица переходит из состояния i в состояние k в момент времени t_2 , а затем возвращается в исходное состояние i в момент времени t_1 ; другая частица переходит из состояния j в состояние l в момент времени t_2 , а потом возвращается обратно в состояние j в момент времени t_1 , так что в результате каждая из этих двух частиц оказывается в своем исходном состоянии). Именно поэтому диаграмма на фиг. 7.15, *a* и называется «прямой» диаграммой.

Полный вклад от рассматриваемых прямых диаграмм в величину A_2 дается, таким образом, формулой

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \sum_{\substack{i, j \neq i, k, l \neq k \\ (e_i, e_j \leq e_F \\ e_k, e_l > e_F)}} \sum \frac{|(ij|v|kl)|^2 e^{2\alpha t}}{2\alpha[i(e_k + e_l - e_i - e_j) + \alpha]}; \quad (7.54)$$

здесь учтено, что

$$\langle ij|v|kl\rangle\langle kl|v|ij\rangle = |\langle ij|v|kl\rangle|^2.$$

Полный вклад в величину A_2 от диаграмм типа изображенной на фиг. 7.15, *b* имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \langle ij|v|kl\rangle\langle lk|v|ij\rangle \times \\ \times \langle \Phi_0 | c_l^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_l^\dagger c_k^\dagger c_j c_l | \Phi_0 \rangle \frac{e^{2\alpha t}}{2\alpha(i\Delta_2 + \alpha)}, \quad (7.55)$$

причем

$$\langle \Phi_0 | c_l^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_l^\dagger c_k^\dagger c_j c_l | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (7.56)$$

а на i, j, k и l нужно наложить те же самые ограничения, что и выше¹⁾.

Рассматриваемый вклад называется «обменным» (одна частица переходит из состояния i в состояние l в момент времени t_2 , а затем переходит в состояние j в момент времени t_1 , другая частица переходит из состояния j в состояние k в момент времени t_2 , а затем переходит в состояние i в момент времени t_1 , так что в результате частицы обмениваются своими начальными состояниями). Именно поэтому диаграмму на фиг. 7.15, *b* называют «обменной» диаграммой.

однако

$$c_k c_k^\dagger \Phi_0 = (1 - c_k^\dagger c_k) \Phi_0 = \Phi_0.$$

¹⁾ То есть потребовать, чтобы все они были различными и чтобы i, j были частичными индексами, а k, l — дырочными индексами. — *Прим. перев.*

Полный вклад в величину A_2 от рассматриваемых обменных диаграмм дается выражением

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \sum_{\substack{i, j \neq i, k, l \neq k \\ (e_i, e_j \leq e_F, \\ e_k, e_l > e_F)}} \sum_{\substack{i, j \neq i, k, l \neq k \\ (e_i, e_j \leq e_F, \\ e_k, e_l > e_F)}} \frac{\langle ij | v | kl \rangle \langle lk | v | ij \rangle e^{2\alpha t}}{2\alpha [i(e_k + e_l - e_i - e_j) + \alpha]}. \quad (7.57)$$

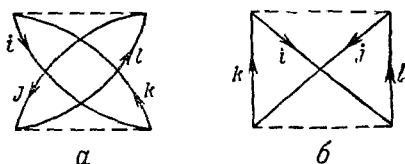
Вклады в величину A_2 от диаграмм, изображенных на фиг. 7.16, *a* и *б*, оказываются в точности равными вкладам (7.51) и (7.55) соответственно, так как

$$\langle lk | v | ji \rangle = \langle kl | v | ij \rangle \quad (7.58)$$

и

$$\langle kl | v | ji \rangle = \langle lk | v | ij \rangle. \quad (7.59)$$

Таким образом, полный вклад в величину A_2 от всех четырех диаграмм, представленных на фиг. 7.14, *a* — *г*, в точности равен



Фиг. 7.16.

удвоенной сумме вкладов (7.54) и (7.57), т. е. он дается выражением

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \sum_{\substack{ijkl \\ (e_i, e_j \leq e_F, \\ e_l, e_k > e_F)}} \frac{[|\langle ij | v | kl \rangle|^2 - \langle ij | v | kl \rangle \langle lk | v | ij \rangle] e^{2\alpha t}}{\alpha [i(e_k + e_l - e_i - e_j) + \alpha]}. \quad (7.60)$$

В этой формуле не нужно указывать, что $i \neq j$, $k \neq l$, поскольку числитель обращается в нуль при $i = j$ и $k = l$. Другими словами, как и для вкладов первого порядка, мы убеждаемся, что для всякого «прямого» вклада, противоречащего принципу Паули, имеется «обменный» вклад, который компенсирует его.

Дальше мы покажем, что формула (7.60) дает полную поправку $\Delta E^{(2)}$ второго порядка к энергии основного состояния для свободного электронного газа; в этом случае вклады в $\Delta E^{(2)}$ от всех других диаграмм либо вовсе запрещены, либо компенсируют друг друга.

3. Диаграммы третьего порядка

Число всех типов диаграмм третьего порядка, которые могут давать вклады в величину A_3 , слишком велико, чтобы их можно было нарисовать здесь, хотя полное число фейнмановских диаграмм, дающих вклады в энергию основного состояния, снова оказывается сравнительно небольшим. Для иллюстрации некоторых новых важных моментов развиваемой теории ниже мы рассмотрим вклад только от одной диаграммы третьего порядка

Из общей формулы (7.22) для рассматриваемой нами величины имеем следующую формулу:

$$A_3 = \left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \sum_{ijkl} \sum_{mnpq} \sum_{rsuw} \langle ij|v|kl\rangle \langle mn|v|pq\rangle \langle rs|v|uw\rangle \times \\ \times \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k c_m^\dagger c_n^\dagger c_q c_p c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle \times \\ \times \frac{\exp \{ [i(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) + 3\alpha] t \}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) + 3\alpha][i(\Delta_2 + \Delta_3) + 2\alpha](i\Delta_3 + \alpha)}, \quad (7.61)$$

здесь

$$\Delta_1 = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l, \quad (7.62)$$

$$\Delta_2 = \epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_p - \epsilon_q, \quad (7.63)$$

$$\Delta_3 = \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_u - \epsilon_w. \quad (7.64)$$

Вклад в величину A_3 от диаграммы, изображенной на фиг. 7.17, имеет следующий вид:

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \frac{\langle ij|v|kl\rangle \langle kn|v|im\rangle \langle ml|v|nj\rangle e^{3\alpha t}}{3\alpha [i(\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_j) + 2\alpha][i(\epsilon_m + \epsilon_l - \epsilon_n - \epsilon_j) + \alpha]}, \quad (7.65)$$

так как в данном случае

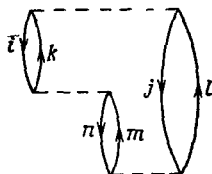
$$\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l + \epsilon_k + \\ + \epsilon_n - \epsilon_l - \epsilon_m + \epsilon_m + \epsilon_l - \epsilon_n - \epsilon_j = 0 \quad (7.66)$$

и

$$\Delta_2 + \Delta_3 = -\Delta_1 = \epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_j. \quad (7.67)$$

Величина Δ для любой линии взаимодействия равна разности суммы энергий сплошных линий, выходящих из этой линии взаимодействия, и суммы энергий сплошных линий, входящих в эту линию взаимодействия. Согласно этому определению [как проиллюстрировано соотношением (7.66)], сумма *всех* величин Δ для *любой* возможной диаграммы должна обращаться в нуль вследствие того, что каждая линия диаграммы выходит из одного вертекса линии взаимодействия и входит в другой вертекс той же самой или другой линии взаимодействия, так что ее энергия появляется в рассматриваемой сумме 2 раза, причем один раз со знаком плюс и другой — со знаком минус.

Для того чтобы наш основной матричный элемент, входящий в формулу (7.61), для рассматриваемой диаграммы на фиг. 7.17 не обращался в нуль, необходимо потребовать, чтобы $i \neq j \neq n$ и $k \neq l \neq m$. Так как, помимо этого, i, j, n — дырочные состояния, а k, l, m — частичные состояния, все индексы i, j, k, l, m, n



Фиг. 7.17. Диаграмма третьего порядка для A_3 .

должны быть различными. Таким образом, получаем

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_k c_k^\dagger c_n^\dagger c_m c_l c_m^\dagger c_l c_j c_n | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (7.68)$$

Примеры других диаграмм третьего порядка мы рассмотрим в следующем параграфе.

§ 6. Связные и несвязные диаграммы

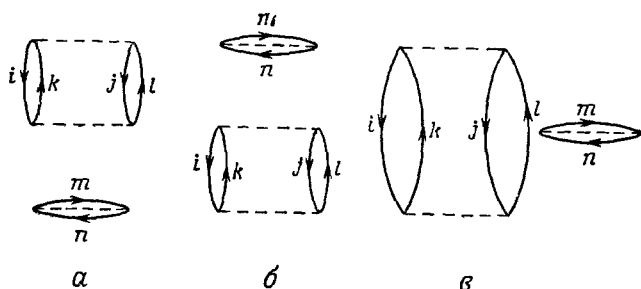
Связной называют такую диаграмму, которую можно нарисовать, не отрывая перо от бумаги (конечно, это не касается изображения пунктирных линий взаимодействия). *Несвязной* называют такую диаграмму, которую нельзя нарисовать подобным образом; она состоит из двух или нескольких частей, не связанных друг с другом никакими линиями. Например, на фиг. 7.11 диаграммы *a, б, е* и *ж* связные, а все остальные несвязные. На фиг. 7.14 все диаграммы связные, кроме диаграмм *x — ш*, помещенных в нижнем ряду. Очевидно, каждая несвязная диаграмма состоит из двух или большего числа отдельных несвязанных частей, которые сами являются диаграммами более низкого порядка. В дальнейшем мы будем называть эти части *несвязанными частями* исходной несвязной диаграммы¹⁾.

Как будет показано в следующей главе, *вклады в энергию основного состояния дают только связные диаграммы*. Однако,

¹⁾ Терминология в этом вопросе несколько запутанна. Мы будем говорить о «связных» и «несвязных» диаграммах, но в то же время будем говорить о «несвязанных частях» данной несвязной диаграммы. Несвязанная часть, таким образом, это часть, не связанная с оставшейся частью диаграммы, но, так сказать, сама внутренне связанная. Часто поэтому (неудачно) несвязанные части называют связными частями.

чтобы освоиться немного с несвязными диаграммами, сейчас мы проиллюстрируем на ряде примеров, как составлять вклады от них.

Рассмотрим три несвязные диаграммы третьего порядка, изображенные на фиг. 7.18. Каждая диаграмма состоит из одних и тех же двух несвязанных частей, причем взаимодействия этих частей по-разному *упорядочены* в различных несвязных диаграммах.



Фиг. 7.18.

Вклад в величину A_3 , определяемую (7.61), от диаграммы на фиг. 7.18, *a* имеет вид

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} i\right)^3 \langle ij | v | kl \rangle \langle kl | v | ij \rangle \langle mn | v | nm \rangle \times \\ & \times \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_l c_m^\dagger c_n^\dagger c_m c_n | \Phi_0 \rangle \times \\ & \times \frac{e^{3\alpha t}}{3\alpha^2 [i(\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_j) + 2\alpha]} \cdot \quad (7.69) \end{aligned}$$

Здесь i, j — дырочные состояния, а k, l — частичные состояния, так что $i, j \neq k, l$. Вклад (7.69) не обращается в нуль только при $i \neq j, k \neq l, m \neq n$. Предположим к тому же, что m, n — дырочные состояния (иначе вклады от первых двух диаграмм на фиг. 7.18 были бы равны нулю) и что $i, j \neq m, n$ (иначе вклады от последних двух диаграмм на фиг. 7.18 были бы равны нулю). Другими словами, мы должны заключить, что все индексы i, j, k, l, m, n различные. Тогда, пользуясь коммутационными соотношениями, для матричного элемента диаграммы на фиг. 7.18, *a* получаем следующее значение:

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_k c_k^\dagger c_l^\dagger c_j c_l c_m^\dagger c_n^\dagger c_m c_n | \Phi_0 \rangle = -1, \quad (7.70)$$

причем соответствующие матричные элементы для диаграмм на фиг. 7.18, *b* и *c* тоже равны -1 ,

Вклад в величину A_3 от диаграммы на фиг. 7.18, б имеет вид

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \langle mn|v|nm\rangle \langle ij|v|kl\rangle \langle kl|v|ij\rangle \times \\ \times \frac{e^{3\alpha t}}{6\alpha^2 [i(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j) + \alpha]}, \quad (7.71)$$

а вклад в величину A_3 от диаграммы на фиг. 7.18, в равен

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \langle ij|v|kl\rangle \langle mn|v|nm\rangle \langle kl|v|ij\rangle \times \\ \times \frac{e^{3\alpha t}}{3\alpha [i(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j) + 2\alpha] [i(\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j) + \alpha]}. \quad (7.72)$$

Полный вклад в величину A_3 от всех трех диаграмм на фиг. 7.18 можно получить, сложив (7.69), (7.71) и (7.72); таким образом, получаем

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \langle ij|v|kl\rangle \langle mn|v|nm\rangle \langle kl|v|ij\rangle \times \\ \times \frac{e^{3\alpha t}}{3\alpha} \left[\frac{1}{\alpha(i\Delta + 2\alpha)} + \frac{1}{2\alpha(i\Delta + \alpha)} + \frac{1}{(i\Delta + 2\alpha)(i\Delta + \alpha)} \right] = \\ = -\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \langle ij|v|kl\rangle \langle mn|v|nm\rangle \langle kl|v|ij\rangle \frac{e^{3\alpha t}}{2\alpha^2(i\Delta + \alpha)}, \quad (7.73)$$

где

$$\Delta = \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (7.74)$$

Теперь рассмотрим по отдельности обе несвязанные части, из которых построены три диаграммы, изображенные на фиг. 7.18, диаграммы для этих несвязанных частей изображены на фиг. 7.19

Диаграмма, приведенная на фиг. 7.19, а — диаграмма первого порядка, и ее вклад в величину A_1 , согласно формулам (7.46) и (7.47), равен

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right) \langle mn|v|nm\rangle \frac{e^{\alpha t}}{\alpha}, \quad (7.75)$$

при этом предполагается, что m, n — дырочные состояния и что $m \neq n$

Диаграмма, приведенная на фиг. 7.19, б, — диаграмма второго порядка, и ее вклад в величину A_2 , согласно формулам (7.51) и (7.53), равен

$$\left(-\frac{1}{2}i\right)^2 \langle ij|v|kl\rangle \langle kl|v|ij\rangle \frac{e^{2\alpha t}}{2\alpha(i\Delta + \alpha)}, \quad (7.76)$$

при этом предполагается, что $i \neq j, k \neq l$,

Произведение вкладов (7.75) и (7.76) непосредственно дает в точности полный вклад (7.73), равный сумме вкладов от трех несвязных диаграмм, представленных на фиг. 7.18, которые получаются из двух диаграмм на фиг. 7.19, *а* и *б* путем различного взаимного упорядочения пунктирных линий взаимодействия этих диаграмм. Рассмотрим теперь полные вклады, которые дают *все* диаграммы, изображенные на фиг. 7.18; однако сначала объясним, что же, собственно говоря, мы понимаем под *типом* диаграммы.

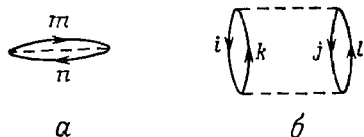
Надо помнить, что при этом важна *топология* диаграммы, а не ее размеры или форма. Две диаграммы по определению называются *топологически эквивалентными*, если вне зависимости от того, какие индексы стоят на их частичных и дырочных линиях, одну из диаграмм можно преобразовать в другую, не меняя при этом порядка следования по отношению к направленной снизу вверх временной оси отдельных линий взаимодействия и *не переставляя* пары вертексов на линиях взаимодействия¹⁾. На фиг. 7.20 приводится пример двух топологически эквивалентных диаграмм.

Теперь мы можем сказать, что две диаграммы называются диаграммами одного и того же *типа*, если они топологически эквивалентны. Таким образом, тип диаграммы — это общий геометрический вид данной диаграммы (или топологически эквивалентной ей) *со стрелками* на частичных и дырочных линиях, но *без* каких бы то ни было индексов на этих линиях. Две диаграммы одного и того же типа *различаются*, таким образом, только теми индексами, которые стоят на их дырочных и частичных линиях (при этом совсем не важно, что обе эти диа-

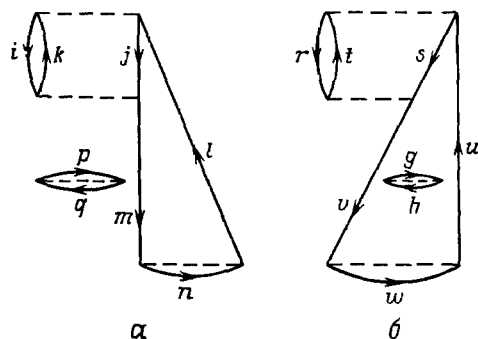
граммы одного и того же типа различаются, таким образом, только теми индексами, которые стоят на их дырочных и частичных линиях (при этом совсем не важно, что обе эти диа-

граммы одного и того же типа различаются, таким образом, только теми индексами, которые стоят на их дырочных и частичных линиях (при этом совсем не важно, что обе эти диа-

¹⁾ Иногда топологически эквивалентными называют диаграммы, которые можно получить друг из друга, также переставляя пары вертексов на их пунктирных линиях (т. е. переворачивая одну или несколько линий взаимодействия). Как это ясно из замечания, сделанного в конце п. 1 § 4 данной главы, если так определить топологически эквивалентные диаграммы, то это



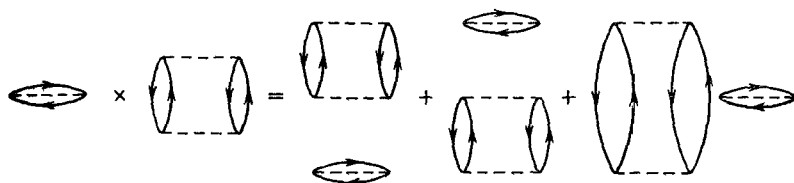
Фиг. 7.19.



Фиг. 7.20. Две топологически эквивалентные диаграммы четвертого порядка.

граммы могут представлять одно и то же выражение, о чем говорилось в п. 1 § 4 настоящей главы).

Итак, вернемся к нашим полным вкладам. Нас интересуют полные вклады в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$, определяемую (6.21), которые дают все возможные диаграммы каждого данного типа [см. фиг. 7.18 и 7.19]. Из приведенного выше в этом параграфе рассуждения читателю должно быть ясно (если он сейчас не будет обращать внимания на возможные нарушения принципа Паули; о них пойдет речь ниже в § 8 настоящей главы, в котором будет объяснено, почему они возникают и почему они допустимы в развиваемой теории), что сумма полных вкладов от всех возможных диаграмм типа изображенных на



Фиг. 7.21.

фиг. 7.18 — это просто произведение¹⁾ полных вкладов от диаграмм типа показанных на фиг. 7.19, а и б. Этот результат схематически можно представить на диаграммах так, как показано на фиг. 7.21; диаграммы без индексов на фиг. 7.21 означают полные вклады или суммы вкладов в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$ от всех соответствующих диаграмм указанного типа.

Этот важный результат мы обобщим в следующей главе, где строго докажем, что он имеет место и в отношении любой другой совокупности несвязных диаграмм, которые составлены из одних и тех же несвязных частей, но взаимодействия которых по-разному упорядочены относительно друг друга (всеми возможными способами) в отношении идущей снизу вверх времен-

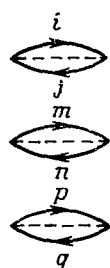
приведет к появлению дополнительного множителя 2 перед суммами, берущимися по различным диаграммам. (Кроме того, во вклады от диаграмм, которые не меняют своего вида при одновременном переворачивании всех их линий взаимодействия, надо будет вводить дополнительные множители $1/2$. — Прим. перев.)

¹⁾ Это следует из формулы

$$\begin{aligned} \sum_{i, j, k, l, m, n} \langle ij | v | kl \rangle \langle mn | v | nm \rangle \langle kl | v | ij \rangle &= \\ &= \sum_{i, j, k, l} \langle ij | v | kl \rangle \langle kl | v | ij \rangle \sum_{m, n} \langle mn | v | nm \rangle. \end{aligned}$$

ной оси при условии, что эти несвязанные части рассматриваемых несвязных диаграмм сами все являются диаграммами различных типов ¹⁾.

Отметим, что требуется ввести совсем небольшие изменения в рассуждения, если мы хотим рассмотреть также и случай, когда некоторые из несвязных частей диаграммы из данной совокупности несвязных диаграмм оказываются диаграммами одного и того же типа. Рассмотрим, например, диаграмму, изображенную на фиг. 7.22. Эта диаграмма имеет

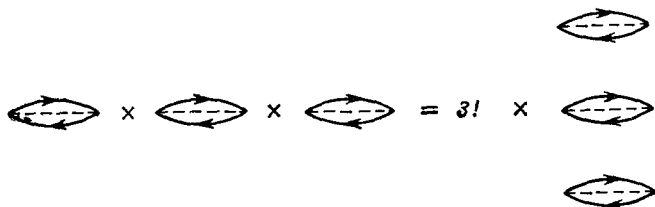


Фиг. 7.22.

три несвязные части, причем все они — диаграммы одного и того же типа. Полный вклад в величину A_3 от всех диаграмм типа изображенной на фиг. 7.22, согласно общей формуле (7.61), имеет вид

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \times \sum_{i, j, k, l, m, n} \langle ij | v | ji \rangle \langle kl | v | lk \rangle \langle mn | v | nm \rangle \frac{e^{3\alpha t}}{6\alpha^3}. \quad (7.77)$$

Далее, куб полного вклада в величину A_1 от всех диаграмм типа изображенной на фиг. 7.19, а (это как раз тип диаграммы



Фиг. 7.23.

для каждой несвязной части рассматриваемой несвязной диаграммы, изображенной на фиг. 7.22), согласно (7.75), имеет вид

$$-\left(-\frac{1}{2}i\right)^3 \left[\sum_{i, j} \langle ij | v | ji \rangle \right]^3 \frac{e^{3\alpha t}}{\alpha^3}; \quad (7.78)$$

это выражение в точности равно выражению (7.77), если только последнее умножить на $6 = 3!$. Полученный результат можно изобразить схематически так, как это показано на фиг. 7.23;

¹⁾ Для доказательства теоремы о связанных диаграммах, излагаемой в гл 8 данной книги, нужно, конечно, больше: несвязные части могут быть диаграммами одного и того же типа. — Прим. перев.

каждая диаграмма без индексов на фиг. 7.23 — это (как и на фиг. 7.21) сумма всех соответствующих вкладов в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$, которые дают все возможные диаграммы указанного типа.

Причина, по которой справедлив наш результат, проста. Перестановка между собой несвязанных частей данной диаграммы (когда эти несвязанные части оказываются диаграммами одного и того же типа) не меняет типа полной рассматриваемой несвязной диаграммы, причем имеется $3!$ возможных перестановок между собой несвязанных частей диаграммы, изображенной на фиг. 7.22. Обобщение результата на другие более сложные случаи совершенно очевидно, и мы займемся им в следующей главе.

§ 7. Вакуум-вакуумные матричные элементы

Для удобства рассуждений в дальнейшем мы будем матричный элемент

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_\omega c_u | \Phi_0 \rangle,$$

появляющийся в каждом отдельном слагаемом в величине A_n , определяемой (7.22) (вне зависимости от того, каковы конкретные значения чисел заполнения n для состояния Φ_0), называть *вакуум-вакуумным матричным элементом*, принадлежащим этому слагаемому; разумно его так называть потому, что состояние Φ_0 является невозмущенным основным состоянием, которое (как было объяснено в § 2 настоящей главы) играет в развиваемой здесь теории роль вакуумного состояния. Для этого матричного элемента ради краткости мы будем использовать просто обозначение $\langle \rangle$.

Возможные значения величины $\langle \rangle$ суть 0 и ± 1 . Матричный элемент $\langle \rangle$ обращается в нуль во всех тех случаях, когда нарушается принцип Паули, т. е. когда в нем одно и то же одноэлектронное состояние рождается или уничтожается подряд по два или более раз. За исключением этих случаев, которые мы вообще не будем рассматривать (по причине, указанной в § 8 настоящей главы), значение матричного элемента $\langle \rangle$ всегда очень легко можно найти, рассматривая диаграмму для того слагаемого в величине A_n , которому принадлежит этот матричный элемент $\langle \rangle$, так как имеется следующее правило

Если для данной диаграммы λ — число замкнутых петель, образованных ее частичными и дырочными линиями, а μ — число дырочных линий диаграммы, то значение вакуум-вакуумного матричного элемента для этой диаграммы равно $(-1)^{\lambda+\mu}$.

Мы не будем строго доказывать это правило¹⁾, а просто постараемся убедить в нем читателя, разобрав ряд примеров его использования.

Во-первых, отметим, что значение вакуум-вакуумного матричного элемента для некоторой несвязной диаграммы равно произведению значений для ее несвязанных частей (при эгэм снова закрываем глаза на возможные нарушения принципа Паули). Это совершенно очевидно в тех случаях, когда несвязанные части полностью разнесены по времени, как для диаграмм на фиг. 7.18, *а* и *б*. В случаях, когда имеются перекрытия этих частей друг с другом, как для диаграммы на фиг. 7.18, *в*, необходимо принять во внимание, что перестановка между собой двух линий взаимодействия на диаграмме означает перестановку двух четверок операторов в величине $\langle \rangle$. Последняя перестановка реализуется, конечно, *четным* числом перестановок соседних операторов рождения и уничтожения, и поэтому она не изменяет знака величины $\langle \rangle$. Следовательно, значение величины $\langle \rangle$ будет одним и тем же для всех несвязных диаграмм, получаемых перестановкой относительно друг друга взаимодействий несвязанных частей. Таким образом, для демонстрации справедливости этого правила нам достаточно рассматривать значения величины $\langle \rangle$ только для связных диаграмм.

Во-вторых, отметим, что (как легко убедиться непосредственно) рассматриваемое знаковое правило верно для всех диаграмм, которые мы успели до сих пор рассмотреть, а именно для диаграмм на фиг. 7.13, 7.15 и 7.17. Диаграмма на фиг. 7.13, *а* имеет две петли и две дырочные линии²⁾, и для нее мы получили, что $\langle \rangle = 1$; диаграмма на фиг. 7.13, *б* имеет одну петлю и две дырочные линии, и для нее мы получили $\langle \rangle = -1$. Подобным же образом диаграмма на фиг. 7.15, *а* имеет две петли и две дырочные линии, и для нее мы получили $\langle \rangle = 1$. Диаграмма на фиг. 7.15, *б* имеет одну петлю (самопересекающуюся) и две дырочные линии, и для нее мы получили $\langle \rangle = -1$. Нако-

¹⁾ Строгое доказательство потребовало бы использования теоремы Вика, которая излагается в данной книге в приложении VII. Следует отметить, однако, что при этом доказательстве требуется проводить утомительные и сложные алгебраические вычисления, которых, собственно говоря, и избегают при работе непосредственно с диаграммами. Мы поэтому предпочитаем не обращаться к теореме Вика и готовы даже платить за это потерей математической строгости. (Доказательство, о котором говорит автор, не очень сложно. Оно приведено в примечании переводчика к гл. 7. — Прим. перев.).

²⁾ Петли типа изображенных на фиг. 7.13 всегда строятся из *дырочных* линий, как это было показано в § 5 настоящей главы. Чтобы рассматриваемое в этом параграфе знаковое правило действительно было справедливо, надо потребовать, чтобы линии круглых петель типа изображенных на фиг. 7.13, *а* (они могут появляться в диаграммах по одиночке) обязательно были дырочными, так что каждая такая петля фактически не дает никакого вклада в знак величины $\langle \rangle$.

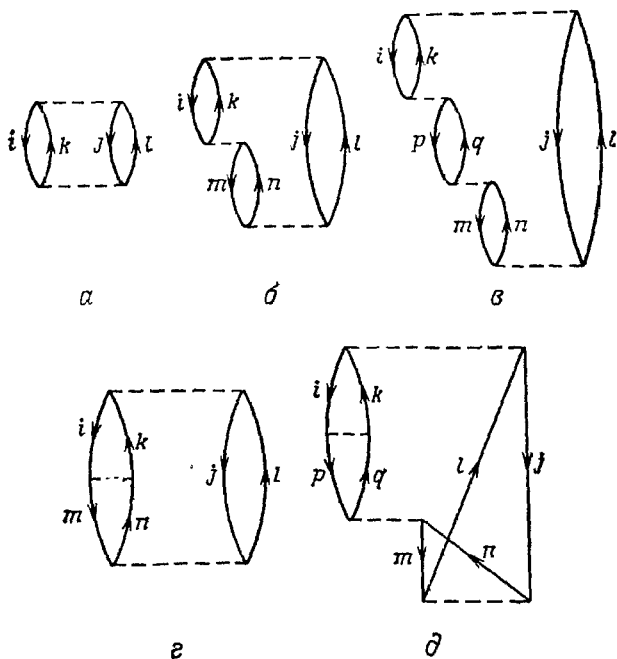
нец, диаграмма на фиг. 7.17 имеет три петли и три дырочные линии, и для нее мы имеем $\langle \rangle = 1$.

В-третьих, отметим, что, когда мы переставляем друг с другом концы двух линий, присоединенных к противоположным вертексам (расположенным на концах одной и той же линии взаимодействия), как, например, переставляем концы линий k , l в вертексах нижней линии взаимодействия при переходе от диаграммы на фиг. 7.15, *а* к диаграмме на фиг. 7.15, *б*, тогда знак величины $\langle \rangle$ изменяется. Это происходит потому, что концы переставляемых линий должны либо оба выходить, либо оба входить в соответствующие вертексы; таким образом, в четверке операторов $c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k$ (скажем), связанной с рассматриваемой линией взаимодействия, переставляются между собой либо операторы c_i^\dagger , c_j^\dagger , либо операторы c_l , c_k . При этом в обоих случаях изменяется знак. Вместе с тем перестановка (указанным образом) концов двух линий всегда добавляет или убирает одну петлю на диаграмме, как это видно из фиг. 7.15, но не меняет числа дырочных линий. В результате, согласно рассматриваемому правилу, нужно изменять знак вакуум-вакуумного матричного элемента.

Для того чтобы установить, как зависит знак величины $\langle \rangle$ от числа дырочных линий диаграммы, рассмотрим пять диаграмм, изображенных на фиг. 7.24. Три диаграммы, помещенные в верхнем ряду на этой фигуре, т. е. диаграммы *а* — *в*, — это «прямые» диаграммы; их определение было дано в § 5 настоящей главы. Из-за внешнего вида эти диаграммы называют также «кольцевыми» диаграммами; как мы покажем ниже в гл. 9, они играют важную роль в теории корреляционной энергии свободного электронного газа. При переходе от одной кольцевой диаграммы к другой более высокого порядка всегда добавляется одна петля и одна дырочная линия. При этом всякий раз добавляется одна характерная четверка операторов рождения и уничтожения в величине $\langle \rangle$, так что требуется сделать дополнительно *четное* число перестановок стоящих рядом операторов рождения и уничтожения, чтобы пронести операторы, соответствующие одному и тому же одноэлектронному состоянию, в непосредственное соседство друг с другом. На самом деле, для всех кольцевых диаграмм $\langle \rangle = 1$, так как добавление одной петли и одной дырки при переходе от одной кольцевой диаграммы к другой не изменяет знака величины $\langle \rangle$.

Рассмотрим теперь «обменную» диаграмму третьего порядка, изображенную на фиг. 7.24, *г*. Она получается из диаграммы на фиг. 7.24, *б* перестановкой концов линий k , m во взаимодействии t_2 , поэтому знак величины $\langle \rangle$ для этой диаграммы оказывается отрицательным. Легко видеть, что при переходе от диа-

граммы a к диаграмме $г$ число петель диаграммы остается неизменным, но число дырочных линий увеличивается на одну; следовательно, знак величины $\langle \rangle$ изменяется, т. е. $\langle \rangle = -1$ для диаграммы $г$. Аналогично диаграмма $д$ получается из диаграммы $в$ при перестановке концов линий k, p во взаимодействии t_2 и концов линий n, l во взаимодействии t_4 . Поскольку



Фиг. 7.24.

имеются две перестановки, знак величины $\langle \rangle$ не изменяется; он один и тот же для диаграмм $в$ и $д$, т. е. $\langle \rangle = 1$ для диаграммы $д$. Диаграммы $г$ и $д$ имеют каждая по две петли и различаются только тем, что диаграмма $д$ имеет одну дополнительную дырочную линию.

Таким образом, мы действительно видим, что знак рассматриваемого матричного элемента зависит от числа дырочных линий диаграммы, так же как и от числа ее петель, как это и утверждает приведенное выше знаковое правило.

Приведенные выше рассуждения по обоснованию сформулированного знакового правила, хотя и не вполне строгие, несомненно, достаточно убедительны. На этом вопросе мы остановились так подробно здесь потому, что его почти не освещают в большинстве соответствующих руководств. Даже если в них

знаковое правило верно формулируется, ему обычно не дается никакого обоснования или же предлагается очень сложный его вывод, загроможденный большим количеством алгебраических вычислений.

§ 8. Диаграммы, нарушающие принцип Паули

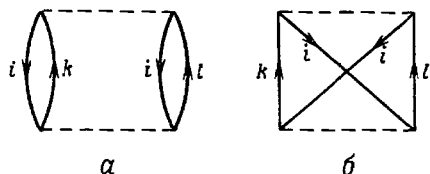
В предыдущих параграфах этой главы мы указывали в нескольких местах, что мы не принимаем во внимание в проводимых рассуждениях «возможных нарушений принципа Паули». Поясним теперь смысл нашего утверждения и объясним, как нужно было бы проводить рассуждения, не делая указанной оговорки.

Диаграмма называется «нарушающей принцип Паули», если с ней связан такой вакуум-вакуумный матричный элемент, в котором какое-то одно и то же одноэлектронное состояние порождается или уничтожается подряд по два или более раз. Вакуум-вакуумный матричный элемент $\langle \rangle$, соответствующий такой диаграмме, обращается в нуль. Оказывается, можно не учитывать эти исключительные случаи при составлении полных вкладов от диаграмм, т. е. при проведении суммирований по различным диаграммам одного данного типа. Однако при этом надо предположить, что для всех диаграмм данного типа вне зависимости от того, какие индексы стоят на их дырочных и частичных линиях, совпадают ли они друг с другом или нет, значение величины $\langle \rangle$ одно и то же. Этим предположением фактически мы уже неявно пользовались выше.

Как было объяснено в § 5 настоящей главы при составлении полных вкладов от диаграмм первого и второго порядков, мы действительно можем не учитывать нарушений принципа Паули в диаграммах, так как вклад от любой «прямой» диаграммы, нарушающей принцип Паули, автоматически компенсируется вкладом соответствующей «обменной» диаграммы (вклады, которые дают эти диаграммы, одинаковые, но имеют противоположные знаки). Так, например, вклады от двух диаграмм, изображенных на фиг. 7.25, компенсируют друг друга. Однако на самом деле вакуум-вакуумный матричный элемент для каждой из этих диаграмм обращается в нуль, потому что дырочное состояние i рождено 2 раза в каждой диаграмме. Вместе с тем если с этим фактом не считаться и величину $\langle \rangle$ рассматривать просто как формально составленную по знаковому правилу из § 7 настоящей главы, то окажется, что значение величины $\langle \rangle$ для диаграммы на фиг. 7.25, *а* равно 1, а для диаграммы на фиг. 7.25, *б* равно -1 . Во всем остальном выражения для вкладов от обеих рассматриваемых диаграмм совершенно одинаковы, поскольку все линии взаимодействия и все сплошные ли-

нии совершенно одинаковы на обеих диаграммах, а все различие заключается только в способе присоединения концов линий i к вертексам линий взаимодействия в этих диаграммах.

Совсем не трудно убедиться, что всякий раз, когда одна и та же дырочная или частичная линия появляется на диаграмме

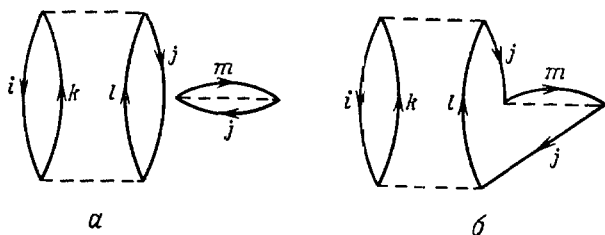


Фиг. 7.25. Две диаграммы второго порядка, нарушающие принцип Паули.

Вклады от них взаимно сокращаются.

имеют одинаковое число дырочных линий, но отличающееся на единицу число петель, знак величины $\langle \rangle$ будет разным для обеих диаграмм и поэтому их вклады обязательно скомпенсируют друг друга.

Две диаграммы, изображенные на фиг. 7.26, иллюстрируют еще один важный момент развиваемой здесь теории. Обе эти



Фиг. 7.26. Две диаграммы третьего порядка, нарушающие принцип Паули. Вклады от них взаимно сокращаются.

диаграммы нарушают принцип Паули; однако если на это закрыть глаза, то окажется, что значение величины $\langle \rangle$ равно 1 для диаграммы a и равно -1 для диаграммы b . Обе эти диаграммы различаются только способом, которым концы дырочных линий j присоединяются к их вертексам; так что если вклады обеих диаграмм должны быть включены в какую-то одну сумму, то они скомпенсируют друг друга²⁾. Теперь легко убедиться, что диаграмма на фиг. 7.26, a является диаграммой оди-

¹⁾ То есть если на этой диаграмме имеются две линии, несущие один и тот же одноэлектронный индекс. — Прим. перев.

²⁾ Здесь важно, что происходит взаимная компенсация вкладов от несвязной и связанной диаграмм, — Прим. перев.

накового типа с диаграммой на фиг. 7.18, *в* (в последней только нужно положить $n = j$). Далее, если мы положим $n = j$ во всех диаграммах на фиг. 7.18 и 7.19, а также проведем в точности такое же рассуждение, как в § 6 настоящей главы, то обнаружим, что сумма вкладов от трех диаграмм на фиг. 7.18 будет равна произведению вкладов от диаграмм на фиг. 7.19, *а* и *б*, однако так получится только в том случае, *если считать, что значение вакуум-вакуумного матричного элемента одинаково для всех диаграмм, изображенных на фиг. 7.18*. На самом деле, значение этого матричного элемента равно нулю для диаграммы, представленной на фиг. 7.18, *в*, в которой положено $n = j$, поскольку эта диаграмма нарушает принцип Паули. Следовательно, диаграммное соотношение, приведенное на фиг. 7.21, будет справедливо в общем случае, *если только совсем не считаться с нарушениями принципа Паули*.

В следующей главе мы покажем, что для доказательства теоремы о связных диаграммах совершенно необходимо использовать соотношение, представленное на фиг. 7.21, а также другие подобные соотношения. Иначе говоря, теорема о связных диаграммах справедлива только постольку, поскольку при построении теории диаграмм мы не обращаем внимания на нарушения принципа Паули.

Итак, с нарушениями принципа Паули можно не считаться, если нам надо рассматривать суммы вкладов от всех соответствующих диаграмм, так как диаграммы, которые нарушают принцип Паули, встречаются в этих суммах парами и вклады от каждой пары компенсируют друг друга. В рассуждениях, в которых используется теорема о связных диаграммах, специально не надо обращать никакого внимания на нарушения принципа Паули, встречающиеся в отдельных диаграммах.

ВЫВОД ЗНАКОВОГО ПРАВИЛА
ДЛЯ ВАКУУМ-ВАКУУМНОГО МАТРИЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Рассмотрим вакуум-вакуумное среднее, которое в § 7 данной главы было обозначено символом $\langle \rangle$:

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle;$$

в нем последовательно выписано n четверок операторов рождения и уничтожения следующего общего вида: $c^\dagger c^\dagger c c$ (первый и второй в каждой четверке — операторы рождения, третий и четвертый — операторы уничтожения). Одноэлектронные индексы $i, j, k, l, \dots, r, s, u, w$ при отдельных операторах рождения и уничтожения в среднем $\langle \rangle$ имеют некоторые конкретные (хотя и произвольные) значения.

Данное среднее можно вычислить по технике спариваний, описанной в примечании переводчика к гл. 2, но, прежде чем это сделать, немного изменим рассуждения автора, приведенные им в гл. 7.

Во всех своих рассуждениях автор фактически все время пользуется формулой (7.22) для A_n :

$$A_n = \left(-\frac{i}{2}\right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{r, s, u, w} \langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle \times \\ \times \frac{\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_w c_u | \Phi_0 \rangle \exp \{ [i(\Delta_1 + \dots + \Delta_n) + n\alpha] t \}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha] [i(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) + (n-1)\alpha] \dots (i\Delta_n + \alpha)} \quad (7.22)$$

В ней отбираются слагаемые (каждое из них характеризуется конкретными значениями индексов $i, j, k, l, \dots, r, s, u, w$), которые отличны от нуля, а затем они изображаются соответствующими фейнмановскими диаграммами. При этом возникают неприятности, связанные с появлением диаграмм, нарушающих принцип Паули и не соответствующих никаким отличным от нуля слагаемым в формуле (7.22), следовательно, для них трудно доказывать какие-либо общие теоремы, так как данное в § 7 гл. 7 определение таких диаграмм очень неконструктивно. Тем не менее сами эти диаграммы очень важны [см. § 8 гл. 7].

Прежде всего отметим, что диаграмма, нарушающая принцип Паули, — это не просто такая диаграмма, на каких-то совокупностях линий которой стоят одинаковые индексы. Одинаковые индексы, конечно, могут стоять и на линиях обычной диаграммы, не нарушающей принцип Паули, если только они разнесены по времени, т. е. если эти линии нельзя пересечь одной горизонтальной линией.

Вследствие указанного затруднения теорию фейнмановских диаграмм лучше основывать не на формуле (7.22), а на формуле, которая из нее получается, если применить к матричному элементу $\langle \rangle$ технику спариваний, т. е. если представить этот матричный элемент в виде суммы вкладов от всех возможных для него систем спариваний. Тогда в качестве нашей исходной

получим формулу

$$A_n = \left(-\frac{i}{2}\right)^n \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{системам} \\ \text{спариваний}}} \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{r, s, u, w} \langle ij | \sigma | kl \rangle \dots \langle rs | \sigma | uw \rangle \times$$

$$\times \frac{\langle \varphi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger \overbrace{c_l c_k} \dots \overbrace{c_r^\dagger c_s^\dagger} c_w c_u | \varphi_0 \rangle \exp\{i[(\Delta_1 + \dots + \Delta_n) + n\alpha]t\}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha][i(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) + (n-1)\alpha] \dots (i\Delta_n + \alpha)}$$

(7.22a)

где скобки над операторами в среднем $\langle \rangle$ означают какую-то одну конкретную систему спариваний.

Вклад от системы спариваний отличен от нуля, если: 1) индексы двух спаренных каждым элементарным спариванием операторов рождения и уничтожения равны друг другу; 2) для каждого частичного элементарного спаривания (т. е. спаривания вида $\overbrace{c^\dagger c^\dagger}$) индекс спаренных операторов частичный; 3) для каждого дырочного элементарного спаривания (т. е. спаривания вида $\overbrace{c^\dagger c}$) индекс спаренных операторов дырочный.

Если теперь отдельным ненулевым слагаемым в формуле (7.22a) (вклад от них характеризуется теперь конкретной системой спариваний и конкретными значениями индексов $i, j, k, l, \dots, r, s, u, w$) сопоставить фейнмановские диаграммы, то не нужно будет говорить ни о каких особых диаграммах, нарушающих принцип Паули.

Таким образом, фактически нам нужно рассмотреть не приведенный выше вакуум-вакуумный матричный элемент а матричный элемент с определенной системой спариваний:

$$\langle \varphi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger \overbrace{c_l c_k} \dots \overbrace{c_r^\dagger c_s^\dagger} c_w c_u | \varphi_0 \rangle;$$

именно для него мы дадим вывод знакового правила, сформулированного в § 7 гл. 7.

Рассматриваемая система спариваний наглядно и однозначно изображается фейнмановской диаграммой, которая строится по правилам, описанным в гл. 7; предположим, что эта диаграмма имеет λ замкнутых петель и μ дырочных линий.

Докажем, что среднее с рассматриваемой системой спариваний равно $(-1)^{\lambda+\mu}$. Доказательство начнем с того, что напомним читателю следующие два обстоятельства:

1. Отдельные пары спаренных элементарными спариваниями операторов рождения и уничтожения в данной системе спариваний в среднем $\langle \rangle$ изображаются своими линиями фейнмановской диаграммы, причем дырочное элементарное спаривание $\overbrace{c^\dagger c}$ изображается дырочной линией (идущей сверху вниз), а частичное элементарное спаривание $\overbrace{c^\dagger c^\dagger}$ — частичной линией (идущей снизу вверх).

2. Два элементарных спаривания, каждое из которых затрагивает один из двух операторов пары внешних или внутренних, операторов рождения и уничтожения какой-то одной четверки операторов $c^\dagger c^\dagger c c$, имеющейся в среднем $\langle \rangle$, изображаются на фейнмановской диаграмме двумя линиями, примыкающими друг к другу в соответствующем вертексе диаграммы.

Назовем пару внешних или пару внутренних операторов, имеющих в каждой четверке операторов c^+c^+cc , вертексной парой операторов, т. е. будем говорить, что оператор рождения c^+ и оператор уничтожения c образуют некоторую вертексную пару операторов, если оба они являются либо внешними, либо внутренними операторами

Рассмотрим теперь отдельные группы элементарных спариваний в нашей системе спариваний в среднем $\langle \rangle$, которые соответствуют линиям, принадлежащим отдельным замкнутым петлям данной фейнмановской диаграммы, и будем называть такие группы элементарных спариваний *замкнутыми*.

Операторы рождения и уничтожения, спариваемые друг с другом элементарными спариваниями, принадлежащими какой-то одной замкнутой группе элементарных спариваний, расположены в среднем $\langle \rangle$ весьма специальным образом, а именно они обязательно располагаются вертексными парами. Таким образом, все вертексные пары в среднем $\langle \rangle$ можно тоже разбить на замкнутые группы, точно соответствующие рассматриваемым замкнутым группам элементарных спариваний

Переставляя друг с другом целиком вертексные пары операторов, принадлежащие различным *замкнутым* группам, можно выпутать из-под знака среднего $\langle \rangle$ с данной системой спариваний все элементарные спаривания, принадлежащие одной замкнутой группе элементарных спариваний. Затем можно таким же образом выпутать элементарные спаривания, принадлежащие другой замкнутой группе элементарных спариваний и т. д. Таким образом, можно распутать друг от друга все элементарные спаривания, принадлежащие отдельным замкнутым группам.

При таком распутывании важно иметь в виду следующее:

- 1) всякий раз мы переставляем между собой пары операторов — именно вертексные операторы, так что при таком распутывании никогда не нужно менять общего знака перед средним;
- 2) всякий раз мы переставляем друг с другом только такие вертексные пары операторов, которые принадлежат различным замкнутым группам, а поэтому мы никогда не переставляем друг с другом какие-либо операторы, спаренные одним и тем же элементарным спариванием.

Таким образом, после распутывания элементарных спариваний, принадлежащих различным замкнутым группам, получаем

$$\langle \rangle = \Pi \langle \rangle_{\text{замк}},$$

где произведение берется по всем замкнутым петлям рассматриваемой фейнмановской диаграммы.

Итак, все сводится к вычислению вклада в среднее $\langle \rangle$ от элементарных спариваний какой-нибудь одной замкнутой группы элементарных спариваний.

Будем выпутывать теперь по очереди отдельные элементарные спаривания из одной замкнутой группы элементарных спариваний и посмотрим, как при этом будет меняться общий знак перед средним. Возьмем в данной замкнутой группе элементарных спариваний в среднем $\langle \rangle_{\text{замк}}$ какое-нибудь дырочное элементарное спаривание, т. е. спаривание вида $\overline{c^+c}$. Возьмем в этом среднем $\langle \rangle_{\text{замк}}$ также и две соответствующие вертексные пары операторов, связываемые этим элементарным спариванием. Тогда будем иметь следующую ситуацию:

$$\overline{c^+c} \quad c^+c \quad \dots$$

причем между этими двумя вертексными парами может располагаться еще некоторое число других вертексных пар. Как легко видеть, могут быть два случая:

1) по крайней мере один из операторов, c^+ или c , одной из двух рассматриваемых вертексных пар (не затронутый рассматриваемым дырочным элементарным спариванием) будет спариваться с оператором, который принадлежит вертексной паре, не располагающейся между двумя данными вертексными парами или не являющейся одной из них;

2) оба оператора, с которыми спариваются операторы c^+ и c , принадлежащие обоим рассматриваемым вертексным парам и не затрагиваемые рассматриваемым дырочным элементарным спариванием, спариваются с операторами, принадлежащими вертексным парам, которые либо расположены между данными вертексными парами, либо являются ими самими.

В случае 1 мы проведем следующие преобразования.

а. Возьмем, скажем, оператор c^+ , спаренный рассматриваемым дырочным элементарным спариванием, и перенесем его в непосредственное соседство с оператором c , спаренным этим же самым спариванием, общий знак перед средним никак не изменится, так как этот оператор нужно будет пронести через четное число других операторов (через некоторое число операторов вертексных пар и два оператора данных двух вертексных пар).

б. Полученную пару рядом стоящих операторов $\overline{c^+c}$ выпутаем из данной системы спариваний; нам придется переставить эту пару операторов с другими операторами, и поэтому общий знак перед средним не изменится.

в. Оставшиеся два оператора c^+ и c , принадлежащие двум рассматриваемым вертексным парам, мы перенесем друг к другу и образуем из них новую вертексную пару.

Необходимо соблюдать известную осторожность, чтобы не переставить между собой какие-либо два оператора, спаренные одним и тем же элементарным спариванием. В случае 1 как раз имеется по крайней мере один оператор, который спаривается с операторами рождения или уничтожения, не являющимися такими операторами, с которыми его надо переставлять, так что его нужно просто перенести в непосредственное соседство с другим оператором.

Легко видеть, что при таком перенесении надо переставить этот оператор с операторами некоторых вертексных пар, а потом, чтобы получить вертексную пару вида c^+c , его надо переставить и с тем оператором, по соседству с которым мы его поставили. Это ведет к появлению знака минус перед средним.

Таким образом, при выпутывании каждого дырочного элементарного спаривания в случае 1 перед средним всегда возникает множитель -1 .

В случае 2 никаких преобразований делать не будем и соответствующее дырочное элементарное спаривание оставим на своем месте.

Возьмем теперь в данной замкнутой группе элементарных спариваний в среднем $\langle \rangle_{\text{замк}}$ какое-нибудь частичное элементарное спаривание, т. е. спаривание вида $\overline{c^+c}$. Возьмем в этом среднем $\langle \rangle_{\text{замк}}$ также и обе соответствующие вертексные пары операторов. Тогда будем иметь следующую ситуацию:

$$\dots \overline{c^+c} \dots \overline{c^+c} \dots$$

причем между этими вертексными парами может стоять еще некоторое число других вертексных пар. Снова, как легко видеть, могут быть два следующих случая.

1) по крайней мере один из операторов, c^+ или c , одной из двух рассматриваемых вертексных пар (не затронутый данным частичным элементарным спариванием) будет спариваться с оператором, который принадлежит вертекс-

ной паре, лежащей между данными двумя вертексными парами и не являющейся одной из них,

2) оба оператора c^+ и c , принадлежащие обоим рассматриваемым вертексным парам и не затрагиваемые данным частичным элементарным спариванием, спариваются с операторами, принадлежащими вертексным парам, которые либо лежат между данными вертексными парами, либо являются ими самими

Рассуждая, как и в случае дырочного элементарного спаривания, легко убедиться, что в случае 1 из под знака среднего $\langle \rangle_{\text{замк}}$ можно выпутать данное частичное элементарное спаривание, причем на этот раз без изменения общего знака, в случае 2 с частичным элементарным спариванием мы ничего делать не будем и оставим его на своем месте в рассматриваемом среднем

Таким образом, выпутывая из-под знака среднего $\langle \rangle_{\text{замк}}$ со спариваниями поочередно дырочные и частичные спаривания, мы приходим к такой системе спариваний, в которой все дырочные элементарные спаривания и все частичные элементарные спаривания расположены согласно соответствующему случаю 2.

Совсем легко убедиться, так как мы имеем дело с замкнутой группой элементарных спариваний, что таким может быть только следующее простое среднее:

$$\langle \overline{c^+ c c^+ c} \rangle,$$

оно содержит одно дырочное и одно частичное элементарные спаривания.

Итак, приходим к следующему выводу. Для любой замкнутой группы или системы элементарных спариваний имеем равенство

$$\langle \rangle_{\text{замк}} = (-1)^{\mu-1},$$

где μ — число отдельных дырочных спариваний в данной замкнутой группе элементарных спариваний.

Следовательно, мы окончательно получаем для рассматриваемого здесь среднего с системой спариваний, что

$$\langle \rangle = (-1)^{\lambda+\mu},$$

где λ — число замкнутых петель, μ — число дырочных линий на соответствующей фейнмановской диаграмме.

ТЕОРЕМА О СВЯЗНЫХ ДИАГРАММАХ

§ 1. Формулировка и обсуждение теоремы

Как было показано в гл. 6, если энергию основного состояния представить в виде суммы

$$E = E_0 + \Delta E, \quad (8.1)$$

в которой E_0 — энергия невозмущенного основного состояния, то для величины ΔE получим формулу:

$$\Delta E = \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle \right]_{t=0}, \quad (8.2)$$

здесь

$$\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n, \quad (8.3)$$

причем величины A_n определяются формулой (6.27).

В данной главе мы займемся одной важной теоремой, которая позволяет существенно упростить задачу вычисления величины ΔE . Это так называемая *теорема о связанных диаграммах*; ее можно сформулировать следующим образом:

$$\ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}}, \quad (8.4)$$

где индекс «связ» в правой части формулы (8.4) означает, что при вычислении этой величины нужно учитывать только вклады от связанных диаграмм; таким образом, только связанные диаграммы фактически дают вклады в энергию основного состояния.

Прежде чем приступить к доказательству этой теоремы, остановимся на разъяснении ее смысла. Как уже отмечалось [см. (6.28)], мы имеем следующую формулу:

$$\begin{aligned} \ln \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \\ = \sum A_n - \frac{1}{2} \left(\sum A_n \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\sum A_n \right)^3 - \dots, \end{aligned} \quad (8.5)$$

причем в величины A_n включены вклады от *всех* диаграмм порядка n , как связанных, так и несвязных.

Теперь из рассуждений § 6 гл. 7 читателю должно быть ясно, что слагаемые $(\sum A_n)^2$, $(\sum A_n)^3$, ..., стоящие в правой части

формулы (8.5), должны представляться обязательно несвязными диаграммами. Отсюда непосредственно следует, что *если теорема о связных диаграммах верна, то все слагаемые после первого, появляющиеся в правой части формулы (8.5), должны просто компенсировать вклады от всех несвязных диаграмм, имеющиеся в первом слагаемом, т. е. в слагаемом $\sum A_n$.*

Действительно, как легко можно убедиться непосредственной проверкой, это утверждение на самом деле справедливо для диаграмм низших порядков. Чтобы упростить проверку, т. е. сократить число диаграмм¹⁾, которые нужно изучить, мы не будем (в данном параграфе) рассматривать диаграммы, которые не сохраняют импульса (почему такое ограничение разумно, мы поймем в следующей главе, где будет показано, что диаграммы,

не сохраняющие импульса, вообще не дают никаких вкладов в энергию основного состояния свободного электронного газа). Для простоты мы не будем также рассматривать диаграммы, имеющие простые петли типа изображенных на



Фиг. 8.1.

фиг. 8.1. Таким образом, мы рассмотрим в первом порядке только обменные диаграммы типа изображенной на фиг. 7.13, а, а во втором порядке только диаграммы типа изображенных на фиг. 7.14, а — г и ш.

Далее, чтобы еще более сократить число изображаемых диаграмм, мы (только в данном параграфе) будем представлять одной диаграммой (без стрелок на ее линиях) как все диаграммы данного типа, так и *все диаграммы всех других типов, получаемые из диаграмм данного типа перестановками пар вертексов на линиях взаимодействия*. Например, во втором порядке диаграммы обоих типов, изображенные на фиг. 7.14, а и б, мы представим просто одной диаграммой, изображенной на фиг. 7.14, а, но без стрелок на ее линиях, а диаграммы обоих типов, изображенные на фиг. 7.14, в и г, — просто диаграммой, изображенной на фиг. 7.14, в, снова без стрелок на ее линиях. Как было показано в п. 2 § 5 гл. 7, полные вклады от диаграмм обоих объединяемых типов в каждой паре одинаковы, так что представление суммы их одной диаграммой вполне оправданно, при этом надо только учитывать дополнительные множители, равные 2. Объединение типов диаграмм следует обязательно

¹⁾ Теорема о связных диаграммах остается справедливой, если включить в рассмотрение вообще все диаграммы, как это мы покажем, однако ее доказательство в этом случае более громоздко.

производить также и для несвязных диаграмм третьего порядка, которые имеют в качестве несвязанных своих частей рассмотренные диаграммы второго порядка, так что дополнительные множители, равные 2, нужно будет учитывать также и во вкладках от данных несвязных диаграмм, когда ниже мы будем рассматривать взаимные компенсации несвязных диаграмм.

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \text{diagram} \\
 A_2 &= \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} \\
 A_3 &= \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \\
 &+ \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \\
 &+ \text{diagram} + \text{diagram} + \text{Др. связные диаграммы третьего порядка.}
 \end{aligned}$$

Фиг. 8.2.

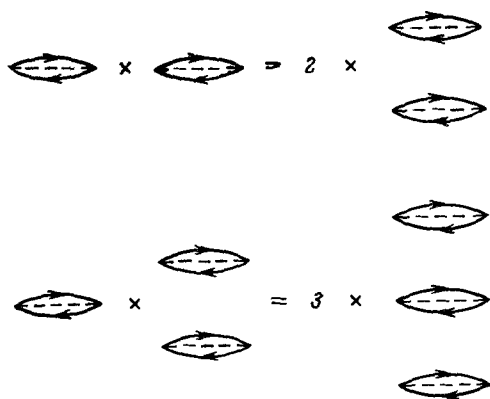
Мы не будем рассматривать вклады от диаграмм выше третьего порядка, т. е. будем исследовать диаграммы, изображенные на фиг. 8.2.

Раскрывая правую часть формулы (8.5) с точностью до членов третьего порядка, получаем

$$\begin{aligned}
 \ln \langle \Phi_0 | U_{\alpha}(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle &= \\
 &= A_1 + A_2 + A_3 + \dots - \frac{1}{2} A_1^2 - A_1 A_2 - \dots + \frac{1}{3} A_1^3 + \dots; \quad (8.6)
 \end{aligned}$$

в правой части формулы (8.6) выписаны члены первого, второго и третьего порядков.

Если теперь воспользоваться соотношениями, представленными на фиг. 7.21 и 7.23, а также соотношениями, показанными



Фиг. 83.

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2}A_1^2 &= - \text{Surface}_1 \\
 -A_1A_2 &= - \text{Surface}_1 \times \left(\text{Cylinder} + \text{Square with X} + \text{Surface}_2 \right) = \\
 &= - \text{Cylinder} - \text{Surface}_2 - \text{Cylinder} - \text{Surface}_1 \\
 &\quad - \text{Square with X} - \text{Square with X} - \text{Surface}_1 \\
 -3 \times \text{Surface}_2 & \\
 \frac{1}{3}A_2^2 &= 2 \times \text{Surface}_2
 \end{aligned}$$

Фиг. 84.

на фиг. 8.3 (доказательство последних столь же простое, как и доказательство соотношений на фиг. 7.21 и 7.23), то мы можем легко изобразить на диаграммах величины $-\frac{1}{2}A_1^2$, $-A_1A_2$ и $\frac{1}{3}A_1^3$ [см. последние три слагаемых в формуле (8.6)]. Диаграммы для этих величин приведены на фиг. 8.4; вклады от них, как это непосредственно очевидно, действительно компенсируют вклады от несвязных диаграмм для величины $A_1 + A_2 + A_3$, изображенных на фиг. 8.2.

Эти рассуждения доказывают, что теорема о связных диаграммах действительно справедлива, если только ограничиться рассмотрением диаграмм до третьего порядка включительно; они очень наглядно показывают, как именно происходит взаимная компенсация вкладов от несвязных диаграмм, но они, конечно, недостаточны, так как неполны. Опираясь на общий результат, доказываемый в § 2 настоящей главы, нетрудно построить полное общее доказательство теоремы о связных диаграммах.

§ 2. Несвязные диаграммы, составленные из фиксированных несвязных частей

Докажем теперь в самом общем виде одно важное утверждение, в справедливости которого в частных случаях мы уже убедились на примере соотношений, изображенных на фиг. 7.21 и 7.23. Согласно формуле (7.22), для величины A_n имеем

$$A_n = \left(-\frac{1}{2}i\right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{r, s, u, w} \langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle \times \\ \times (-1)^{\mu+\lambda} \int_{-\infty}^t \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} \exp[(i\Delta_2 + \alpha)t_2] dt_2 \dots \times \\ \times \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \exp[(i\Delta_n + \alpha)t_n] dt_n; \quad (8.7)$$

определение чисел λ и μ было дано ранее в § 7 гл. 7; значение суммы $\lambda + \mu$, вообще говоря, различно для разных слагаемых в сумме в (8.7)¹⁾.

Рассмотрим теперь сумму полных вкладов в величину A_n от всех диаграмм некоторой данной группы несвязных диа-

¹⁾ В формуле (8.7) неявно подразумевается, что сумма берется по разным типам диаграмм и что индексы $i, j, k, l, \dots, r, s, u, w$ определенным образом (для данного типа диаграммы, для которого указаны значения λ и μ) попарно равны друг другу. — *Прим. переа.*

грамм¹⁾, которые по предположению построены только из каких-то двух несвязанных частей, причем их линии взаимодействия по-разному упорядочены *относительно* друг друга и в отношении идущей снизу вверх оси, но порядок линий взаимодействий в каждой из обеих несвязанных частей остается при этом строго фиксированным. Предположим, что порядки диаграмм обеих несвязанных частей равны m и $n - m$ соответственно, и докажем, что сумма вкладов от *всех* диаграмм этой группы несвязных диаграмм в величину A_n равна произведению вклада от диаграммы первой несвязанной части в величину A_m и вклада от диаграммы второй несвязанной части в величину A_{n-m} .

Легко видеть, что во вкладе от каждой несвязной диаграммы матричные элементы $\langle ij|v|kl \rangle$ и т. д. и множитель $(-1)^{\lambda+\mu}$ получаются как произведения матричных элементов $\langle ij|v|kl \rangle$ и т. д. и множителей $(-1)^{\lambda+\mu}$, имеющих в вкладах от диаграмм первой и второй несвязанных частей, т. е. они одинаковы для каждой несвязной диаграммы²⁾. Необходимо поэтому внимательно рассмотреть временной множитель, имеющийся в формуле (8.7), который можно записать в следующем виде:

$$\int_{t > t_1 > t_2 > \dots > t_n} \dots \int \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] \dots \exp[(i\Delta_n + \alpha)t_n] dt_1 \dots dt_n; \quad (8.8)$$

интегрирование здесь ведется по всем значениям переменных с учетом наложенного на них ограничения.

Обозначим времена взаимодействий для двух несвязанных частей данной несвязной диаграммы через t_1, t_2, \dots, t_m и $t'_1, t'_2, \dots, t'_{n-m}$ соответственно. Обозначим также через $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_m$ и $\Delta'_1, \Delta'_2, \dots, \Delta'_{n-m}$ соответствующие энергии для двух несвязанных частей рассматриваемых диаграмм. Нам нужно составить выражение для суммы вкладов в величину A_n от всех³⁾

1) Отметим, что здесь автор рассматривает диаграммы с вполне определенными индексами, стоящими на их линиях, а не полные вклады от соответствующих диаграмм. — *Прим. перев.*

2) Утверждение, которое мы здесь доказываем, в действительности справедливо, если только рассматриваются *все* диаграммы данного типа, и те, которые нарушают принцип Паули, причем для вакуум-вакуумного матричного элемента каждой диаграммы данного типа всегда следует брать значение, определяемое по формуле $(-1)^{\lambda+\mu}$. Как было разъяснено в § 8 гл. 7, это означает, что мы не будем обращать никакого внимания на имеющиеся нарушения принципа Паули.

3) Имеется $n!$ способов упорядочить между собой n различных объектов, причем в $n!/m!(n-m)!$ числе этих способов m взятых объектов имеют относительно друг друга заданный вполне определенный порядок расположения, а оставшиеся $n-m$ объектов также имеют относительно друг друга определенный порядок расположения. Число различных типов рассматриваемых несвязных диаграмм, таким образом, равно $n!/m!(n-m)!$. Например, пользуясь этой формулой, мы можем вычислить число типов диаграмм, приведенных на фиг. 7.18; оно равно $3!/2!1! = 3$.

рассматриваемых несвязных диаграмм, в которых времена t_i и t'_i располагаются в любом возможном порядке относительно друг друга, но так, что они подчиняются условиям

$$t > t_1 > t_2 > \dots > t_m \quad (8.9)$$

и

$$t > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_{n-m}. \quad (8.10)$$

Поскольку во внимание приняты все возможные *относительные* упорядоченные расположения взаимодействий обеих несвязных частей рассматриваемых несвязных диаграмм, сумма всех временных множителей вида (8.8) для них просто дается следующим выражением:

$$\begin{aligned} & \int_{t > t_1 > t_2 > \dots > t_m} \dots \int_{t > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_{n-m}} \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] \dots \\ & \dots \exp[(i\Delta'_1 + \alpha)t'_1] \dots dt_1 \dots dt'_{n-m} = \\ = & \int_{t > t_1 > t_2 > \dots > t_m} \dots \int_{t > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_{n-m}} \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] \dots \exp[(i\Delta_m + \alpha)t_m] dt_1 \dots dt_m \times \\ & \times \int_{t > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_{n-m}} \dots \int_{t > t'_1 > t'_2 > \dots > t'_{n-m}} \exp[(i\Delta'_1 + \alpha)t'_1] \dots \\ & \dots \exp[(i\Delta'_{n-m} + \alpha)t'_{n-m}] dt'_1 \dots dt'_{n-m}; \quad (8.11) \end{aligned}$$

оно является произведением двух соответствующих временных множителей, составленных отдельно для каждой из обеих несвязных частей рассматриваемых несвязных диаграмм.

На этом заканчивается доказательство нашего утверждения. Однако, прежде чем идти дальше, поучительно остановиться на разборе одного конкретного примера. Рассмотрим три несвязные диаграммы, изображенные на фиг. 7.18. Обозначим через t_1 , t_2 времена взаимодействия несвязанной части второго порядка (причем будем считать, что $t_1 > t_2$); время взаимодействия несвязанной части первого порядка обозначим через t'_1 . Сумму временных множителей для всех трех несвязных диаграмм на фиг. 7.18 можно схематически представить следующим выражением:

$$\begin{aligned} & \iiint_{t > t_1 > t_2 > t'_1} () dt_1 dt_2 dt'_1 + \iiint_{t > t'_1 > t_1 > t_2} () dt_1 dt_2 dt'_1 + \\ & + \iiint_{t > t_1 > t'_1 > t_2} () dt_1 dt_2 dt'_1; \quad (8.12) \end{aligned}$$

причем подынтегральные выражения в этих интегралах совершенно одинаковы и имеют вид

$$\exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] \exp[(i\Delta_2 + \alpha)t_2] \exp[(i\Delta'_1 + \alpha)t'_1].$$

Поскольку в (8.12) надо рассматривать все области интегрирования (которые различаются разным расположением времени t'_1 относительно времен t_1 и t_2), то вместо выражения (8.12) мы можем написать

$$\int_{t > t'_1} \exp[(i\Delta'_1 + \alpha)t'_1] dt'_1 \times \\ \times \iint_{t > t_1 > t_2} \exp[(i\Delta_1 + \alpha)t_1] \exp[(i\Delta_2 + \alpha)t_2] dt_1 dt_2. \quad (8.13)$$

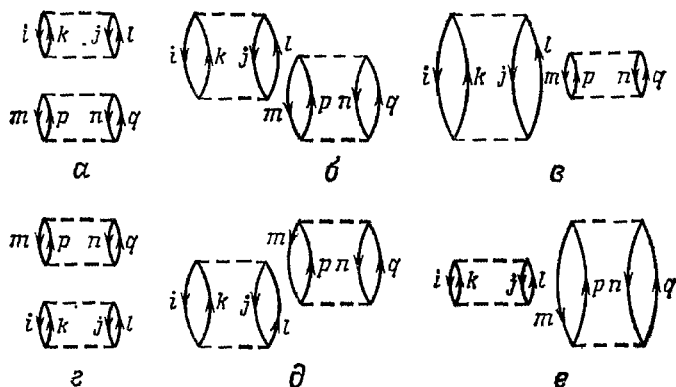
Как видим, это в точности произведение временных множителей для обеих несвязанных частей рассматриваемых несвязных диаграмм. (В точности этот же самый результат мы уже получили выше, в § 6 гл. 7, где соответствующие временные множители были вычислены непосредственно.)

Обобщение нами доказанного утверждения для несвязных диаграмм, состоящих из двух неодинаковых несвязных частей, на более сложные случаи несвязных диаграмм очевидно. Так что мы можем утверждать, что *всегда сумма вкладов в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty | \Phi_0) \rangle$, которые дают несвязные диаграммы, каждая из которых построена из одних и тех же заранее заданных и фиксированных несвязных частей* (эти несвязные диаграммы различаются только относительным взаимным расположением взаимодействий отдельных несвязных частей, причем надо учитывать все возможные способы упорядочения взаимодействий одной несвязной части относительно взаимодействий других несвязных частей; при этом взаимодействия в каждой несвязной части всегда упорядочены вполне определенным образом), равна просто произведению сумм вкладов от фиксированных несвязных частей диаграмм, из которых строятся данные несвязные диаграммы.

Разумеется, нам надо провести суммирование по индексам i , j , k , l и т. д., стоящим на линиях рассматриваемых несвязных диаграмм, т. е. составить вклады от этих несвязных диаграмм каждого данного типа, построенных, как объяснялось выше, из одних и тех же несвязных частей; при этом надо, конечно, проявить известную осторожность. Если диаграммы всех несвязных частей являются диаграммами различных типов, то тогда сумма полных вкладов от всех рассматриваемых нами несвязных диаграмм равна просто произведению полных вкладов от диаграмм несвязных частей (см., например, соотношение,

изображенное на фиг. 7.21). Но это не так, если некоторые из несвязанных частей данных несвязных диаграмм представляются диаграммой одного и того же типа. Выше мы уже встречались с примером подобной ситуации, которая приводит к соотношению, изображаемому на фиг. 7.23, и этот момент настолько важен, что мы проиллюстрируем его еще на одном примере.

Рассмотрим шесть диаграмм, изображенных на фиг. 8.5; они построены путем различного взаимного упорядочения взаимодействий двух заданных несвязанных частей одного и того же



Фиг. 8.5.

типа. Сумма вкладов в величину A_4 , которые вносят шесть диаграмм на фиг. 8.5, конечно, просто равна произведению вкладов от диаграмм обеих несвязанных частей в величину A_2 . Вместе с тем, когда мы начнем суммировать по индексам i, j, k, l, m, n, p, q , стоящим на линиях этих диаграмм, чтобы получить вклады от всех несвязных диаграмм типа указанных на фиг. 8.5, мы обнаружим, что в такую сумму вклад от каждой диаграммы будет включаться дважды, так как диаграммы a и g являются диаграммами одного и того же типа, так же как диаграммы b и d и диаграммы e и e . Квадрат полного вклада в величину A_2 от всех диаграмм, тип которых совпадает с типом диаграммы одной отдельной несвязанной части, надо *разделить* на 2, для того чтобы получить сумму полных вкладов в величину A_4 от всех *различных* диаграмм типов диаграмм изображенных на фиг. 8.5.

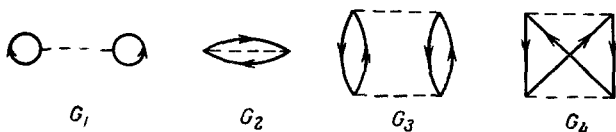
Совершенно аналогично обстоит дело с несвязными диаграммами, построенными из N несвязанных частей, каждая из которых является диаграммой одного и того же типа: N -я степень полного вклада от всех диаграмм для отдельной несвязан-

ной части должна быть разделена на $N!$, поскольку это число способов упорядочить относительно друг друга несвязанные части без изменения типа получаемой несвязной диаграммы.

Обобщение последнего результата на случай произвольных несвязных диаграмм, построенных не из одного, а из нескольких наборов одинаковых несвязных частей (каждый набор отдельных несвязных частей представляется какой-то одной диаграммой одного и того же типа) очевидно, однако мы на нем остановимся в следующем параграфе настоящей главы, в котором введем также новые удобные сокращенные обозначения.

§ 3. Доказательство теоремы о связанных диаграммах

Обозначим все возможные типы *связных* диаграмм буквами¹⁾ G_1, G_2, G_3, \dots ; это проиллюстрировано на фиг. 8.6. Наиболее общего типа несвязная диаграмма составлена из $n_1 + n_2 + \dots$ несвязных частей, причем n_1 частей являются диаграммами типа G_1 , n_2 частей — диаграммами типа G_2 и т. д. Здесь n_1, n_2 и т. д. принимают значения 0, 1, 2 и т. д.



Фиг. 8.6.

Обозначим через $\langle \Phi_0 | U_{G_i} | \Phi_0 \rangle$ полный вклад в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$ от *всех* диаграмм типа G_i . Вообще говоря, можно построить большое число несвязных диаграмм различных типов, исходя из данных n_1 несвязных частей типа G_1 , n_2 — типа G_2 и т. д. и взаимно упорядочивая их взаимодействия всеми возможными способами. Как это непосредственно следует из рассуждений предыдущего параграфа, сумма полных вкладов в величину $\langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle$ от всех несвязных диаграмм всех рассматриваемых типов равна

$$\frac{1}{n_1! n_2! \dots} \langle \Phi_0 | U_{G_1} | \Phi_0 \rangle^{n_1} \langle \Phi_0 | U_{G_2} | \Phi_0 \rangle^{n_2} \dots;$$

¹⁾ Нижние индексы здесь вовсе не важны, они нужны просто для того, чтобы как-то различать между собой разные типы; в частности, они не указывают *порядок* диаграммы. Имеется очень большое число различных типов *связных* диаграмм внутри каждого порядка: на фиг. 7.14, $a-\phi$ представлено *двенадцать* различных типов *связных* диаграмм второго порядка. Здесь мы пользуемся тем определением понятия *типа* диаграммы, которое было дано выше, в § 6 гл. 7, и не налагаем никаких ограничений на рассматриваемые диаграммы, как это делали в § 1 настоящей главы.

деление на произведение факториалов в этой формуле появляется потому, что имеется $n_1!$ способов упорядочить между собой несвязанные части типа G_1 , $n_2!$ способов упорядочить несвязанные части типа G_2 и т. д.; при этом тип составной несвязной диаграммы не меняется.

Совокупный вклад от всех несвязных и связных диаграмм всех типов можно найти, просуммировав вышеприведенные выражения по всем значениям n_1, n_2, \dots . Таким образом, мы получаем следующую формулу:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle &= \\ &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \langle \Phi_0 | U_{G_1} | \Phi_0 \rangle^{n_1} \langle \Phi_0 | U_{G_2} | \Phi_0 \rangle^{n_2} \dots = \\ &= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{1}{n_1!} \langle \Phi_0 | U_{G_1} | \Phi_0 \rangle^{n_1} \right] \left[\sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{1}{n_2!} \langle \Phi_0 | U_{G_2} | \Phi_0 \rangle^{n_2} \right] \dots = \\ &= \exp [\langle \Phi_0 | U_{G_1} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | U_{G_2} | \Phi_0 \rangle + \dots] = \\ &= \exp \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}}, \quad (8.14) \end{aligned}$$

здесь индекс «связ» означает, что нужно учитывать только вклады от всех связных диаграмм. Из формулы (8.14) теорема о связных диаграммах в форме соотношения (8.4) следует немедленно.

§ 4. Энергия основного состояния

Рассмотрим теперь энергию основного состояния квантовомеханической многоэлектронной системы. Из формул (8.2) — (8.4) получаем

$$\begin{aligned} \Delta E &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left[\frac{\partial}{\partial t} \langle \Phi_0 | U_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}} \right]_{t=0} = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial A_n}{\partial t} \right)_{\text{связ}} \right]_{t=0}. \quad (8.15) \end{aligned}$$

Из формулы (7.22) имеем

$$\begin{aligned} A_n &= \left(-\frac{1}{2} i \right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{r, s, u, w} \langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle \times \\ &\times \frac{(-1)^{\lambda+\mu} \exp \{ [i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha] t \}}{[i(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n) + n\alpha] [i(\Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_n) + (n-1)\alpha] \dots [i\Delta_n + \alpha]}. \quad (8.16) \end{aligned}$$

где

$$\Delta_n = \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_u - \epsilon_w,$$

и т. д. Вместо вакуум-вакуумного матричного элемента мы подставили его значение $(-1)^{\lambda+\mu}$; этот множитель был подробно

рассмотрен в § 7 гл. 7, таким образом,

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 0} i \left(\frac{\partial A_n}{\partial t} \right)_{t=0} &= \\ &= - \left(-\frac{1}{2} \right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{r, s, u, w} \frac{\langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle (-1)^{\lambda+\mu}}{(\Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_n) (\Delta_3 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Множитель $(-1)^{\lambda+\mu}$ определяется, конечно, типом диаграммы, представляющей данное слагаемое в A_n ; величины $\Delta_2, \Delta_3, \dots$ изменяются от слагаемого к слагаемому.

Если мы теперь возьмем формулу

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta E^{(n)}, \quad (8.18)$$

т. е. в точности формулу (6.29), то сможем написать

$$\Delta E^{(n)} = - \left(-\frac{1}{2} \right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{\substack{r, s, u, w \\ \text{связ. диагр.}}} \frac{\langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle (-1)^{\lambda+\mu}}{(\Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_n) (\Delta_3 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}. \quad (8.19)$$

Это — формула для *энергетической поправки n -го порядка*. Сумма берется по всем возможным связным диаграммам n -го порядка. Следует подчеркнуть, что, хотя временные множители, а также операторы рождения и уничтожения теперь уже не входят в формулу (8.19), однако диаграммы, представляющие отдельные слагаемые в ней, должны строиться из матричных элементов $\langle ij | v | kl \rangle$ и т. д., взятых в правильном порядке, в отношении идущей снизу вверх временной оси. Наоборот, если взята наугад какая-то связная диаграмма n -го порядка, то соответствующее ей слагаемое в сумме (8.19) всегда можно сразу и безошибочно указать. Временная зависимость, понадобившаяся только для вывода формулы (8.19), нам теперь больше не нужна.

§ 5. Промежуточные состояния

Сейчас мы рассматриваем диаграммы для энергии основного состояния; их часто называют *вакуум-вакуумными диаграммами*. Это связано с тем, что любая из них представляет такую последовательность взаимодействий, при которой начальное состояние Φ_0 в конечном счете переходит снова в то же самое начальное состояние (возможно, правда, с изменением знака), а состояние Φ_0 в развиваемой нами теории играет роль вакуумного состояния. Отметим, что каждая несвязанная часть всякой несвязной вакуум-вакуумной диаграммы сама является вакуум-вакуумной диаграммой.

Состояния, через которые проходит система при данной временной последовательности взаимодействий, изображаемой данной диаграммой, называются *промежуточными состояниями*. Рассмотрим типичный вакуум-вакуумный матричный элемент

$$\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \dots c_r^\dagger c_s^\dagger c_\omega c_u | \Phi_0 \rangle,$$

входящий в величину A_n , определяемую (7.22). Мы можем написать

$$c_r^\dagger c_s^\dagger c_\omega c_u \Phi_0 = \Phi_1, \quad (8.20)$$

где Φ_1 — первое промежуточное состояние. Последнее взаимодействие в рассматриваемом вакуум-вакуумном матричном элементе, представленное четверкой операторов $c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k$, должно переводить последнее промежуточное состояние в состояние Φ_0 (или $-\Phi_0$) для любой вакуум-вакуумной диаграммы.

Надо всегда помнить две вещи в отношении промежуточных состояний.

Во-первых, промежуточные состояния не являются настоящими физическими состояниями системы; их иногда называют «виртуальными» состояниями. Это очевидно, так как наши *промежуточные состояния не обязательно должны подчиняться принципу Паули*, ведь мы специально не обращаем внимания на нарушения принципа Паули. Они являются, конечно, состояниями невозмущенной многоэлектронной системы, однако сама невозмущенная система представляет собой во многом математическую фикцию.

Во-вторых, для любой связанной диаграммы *состояние Φ_0 никогда не может быть промежуточным состоянием*. Это потому, что если бы Φ_0 действительно оказалось промежуточным состоянием, то диаграмма в этом месте разбилась бы на две несвязанные части, причем каждая из них была бы вакуум-вакуумной диаграммой.

Энергетические множители в знаменателях вида $\Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_n$ и т. д. можно легко выразить через энергии промежуточных состояний. Так, если E_1 — энергия промежуточного состояния Φ_1 , определяемого (8.20), то ¹⁾

$$\Delta_n = \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_\omega - \varepsilon_u = E_1 - E_0. \quad (8.21)$$

Подобным образом если E_2 — энергия промежуточного состояния, получаемого при действии на Φ_1 следующей четверки операторов, то мы будем иметь

$$\Delta_{n-1} = E_2 - E_1. \quad (8.22)$$

¹⁾ Следует отметить, что E_1 будет определяться формулой (8.21) также, например, и в случае $\omega = u$; тогда Φ_1 не будет уже состоянием невозмущенной системы.

Таким образом, предпоследний множитель в знаменателе общего члена для энергии $\Delta E^{(n)}$ [см. (8.19)] принимает вид

$$\Delta_{n-1} + \Delta_n = E_2 - E_0. \quad (8.23)$$

Каждый энергетический множитель в знаменателе формулы (8.19) можно рассмотреть подобным образом, и (поскольку имеется всего $n - 1$ промежуточных состояний) знаменатель в (8.19) примет следующий вид:

$$(E_{n-1} - E_0)(E_{n-2} - E_0) \dots (E_1 - E_0).$$

Надо помнить, разумеется, что энергии промежуточных состояний изменяются при переходе от одного слагаемого к другому, т. е., например, E_1 не имеет одного и того же значения для разных слагаемых в $\Delta E^{(n)}$.

Используя сокращенные обозначения, которыми, однако, нужно пользоваться осторожно, формулу (8.19) можно переписать так:

$$\Delta E^{(n)} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \sum_{i, j, k, l} \dots \sum_{\substack{r, s, u, w \\ \text{связь диагр.}}} \frac{\langle ij | v | kl \rangle \dots \langle rs | v | uw \rangle (-1)^{\lambda+\mu}}{(E_0 - E_{n-1})(E_0 - E_{n-2}) \dots (E_0 - E_1)}. \quad (8.24)$$

Поскольку здесь разрешены только связанные диаграммы, состояние Φ_0 никогда не может быть промежуточным состоянием. Кроме того, как это мы предположили в гл. 6, наше основное состояние Φ_0 не вырождено, так что никакое другое состояние не может иметь энергию, равную E_0 . Следовательно, никакой из энергетических знаменателей в формуле (8.24) никогда не обращается в нуль.

§ 6. Другое представление ряда теории возмущений

Покажем теперь, как бесконечный ряд теории возмущений для полной поправки к энергии основного состояния можно записать в другой форме, которая часто используется в литературе; ряд, представляемый этой формулой, намного проще сравнить с рядом (1.76) рэлей-шредингеровской теории возмущений.

Из (8.15) имеем формулу

$$\Delta E = \lim_{a \rightarrow 0} i \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial A_n}{\partial t} \right)_{\text{связь}} \right]_{t=0} \quad (8.25)$$

и, согласно (6.24) и (6.27), получаем еще одну формулу

$$A_n = \langle \Phi_0 | U_n | \Phi_0 \rangle, \quad (8.26)$$

в которой

$$U_n = (-i)^n \int_{-\infty}^t H_1(t_1) dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} H_1(t_2) dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_1(t_n) dt_n. \quad (8.27)$$

Подставляя (8.26) и (8.27) в (8.25), мы находим

$$\left(\frac{\partial A_n}{\partial t}\right)_{\text{связ}} = \left\langle \Phi_0 | (-i)^n H_1(t) \int_{-\infty}^t H_1(t_2) dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} H_1(t_3) dt_3 \dots \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_1(t_n) dt_n | \Phi_0 \right\rangle_{\text{связ}}. \quad (8.28)$$

Теперь, в силу (6.8),

$$H_1(t) = \exp(iH_0 t) H' \exp(-iH_0 t) \exp(\alpha t), \quad (8.29)$$

поэтому

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_1(t_n) dt_n \Phi_0 &= \\ &= \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \exp(iH_0 t_n) H' \exp(-iH_0 t_n) \exp(\alpha t_n) dt_n \Phi_0 = \\ &= \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \exp(iH_0 t_n) H' \exp(-iE_0 t_n) \exp(\alpha t_n) dt_n \Phi_0 = \\ &= \int_{-\infty}^{t_{n-1}} \exp[i(H_0 - E_0 - i\alpha)t_n] dt_n H' \Phi_0 = \\ &= \frac{\exp[i(H_0 - E_0 - i\alpha)t_{n-1}]}{i(H_0 - E_0 - i\alpha)} H' \Phi_0, \quad (8.30) \end{aligned}$$

поскольку

$$H\Phi_0 = E_0\Phi_0 \quad (8.31)$$

и H' не зависит от времени и не коммутирует с H_0 .

Следовательно, можно написать

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{t_{n-2}} H_1(t_{n-1}) dt_{n-1} \int_{-\infty}^{t_{n-1}} H_1(t_n) dt_n \Phi_0 &= \\ &= \int_{-\infty}^{t_{n-2}} \exp(iH_0 t_{n-1}) H' \exp(-iH_0 t_{n-1}) \exp(\alpha t_{n-1}) \times \\ &\times \frac{\exp[i(H_0 - E_0 - i\alpha)t_{n-1}]}{i(H_0 - E_0 - i\alpha)} dt_{n-1} H' \Phi_0 = \\ &= \int_{-\infty}^{t_{n-2}} \exp[i(H_0 - E_0 - 2i\alpha)t_{n-1}] H' \frac{1}{i(H_0 - E_0 - i\alpha)} dt_{n-1} H' \Phi_0 = \\ &= \frac{\exp[i(H_0 - E_0 - 2i\alpha)t_{n-2}]}{i(H_0 - E_0 - 2i\alpha)} H' \frac{1}{i(H_0 - E_0 - i\alpha)} H' \Phi_0. \quad (8.32) \end{aligned}$$

Продолжая эти вычисления, вместо формулы (8.28) окончательно получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A_n}{\partial t}\right)_{\text{связ}} &= \langle \Phi_0 | (-i)^n \exp [i(H_0 - E_0 - n i \alpha)t] H' \times \\ &\times \frac{1}{i[H_0 - E_0 - (n-1)\alpha]} H' \dots H' \frac{1}{i(H_0 - E_0 - i\alpha)} H' | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}} = \\ &= \langle \Phi_0 | (-i) \exp [i(H_0 - E_0 - n i \alpha)t] H' \times \\ &\times \frac{1}{E_0 - H_0 + (n-1)i\alpha} H' \dots H' \frac{1}{E_0 - H_0 + i\alpha} H' | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Таким образом, вместо формулы (8.25) находим

$$\begin{aligned} \Delta E &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | H' \frac{1}{E_0 - H_0 + (n-1)i\alpha} H' \dots \\ &\dots H' \frac{1}{E_0 - H_0 + i\alpha} H' | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | H' \left(\frac{1}{E_0 - H_0} H' \right)^{n-1} | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}}. \end{aligned} \quad (8.34)$$

В формуле (8.34) мы смогли просто положить $\alpha = 0$, потому что, как это было объяснено в предыдущем параграфе, состояние Φ_0 не может появляться в качестве промежуточного состояния ни в какой связанной диаграмме. Кроме того, мы предполагали, что Φ_0 невырожденное состояние, следовательно, все промежуточные состояния имеют энергии, строго большие E_0 , т. е. оператор $E_0 - H_0$ при действии на промежуточные состояния никогда не дает нуля.

Формула (8.34) — это стандартная форма записи разложения по связным диаграммам; такая запись довольно широко распространена в литературе. Формула (8.34) подобна формуле (1.76) из рэлей-шредингеровской теории возмущений; последнюю формулу мы можем записать в следующем виде:

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | H' \left[\frac{R}{E_0 - H_0} (E_0 - E + H') \right]^{n-1} | \Phi_0 \rangle. \quad (8.35)$$

Мы видим, что в формуле (8.35) проекционный оператор R , исключаяющий компоненту Φ_0 из любой функции, на которую действует, приводит к тому же самому ограничению, как и ограничение связными диаграммами в формуле (8.34). Это действительно так, и, чтобы убедиться в этом, сравним ниже члены первого и второго порядков, вычисленные по формулам (8.34) и (8.35).

Поправка первого порядка, непосредственно получаемая из формулы (8.34) при $n = 1$, имеет вид

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle_{\text{связ}}; \quad (8.36)$$

она полностью согласуется с поправкой, непосредственно даваемой формулой (8.35) [см. формулу (1.78)], ибо обе диаграммы первого порядка связные и индекс «связ» для них излишен.

Поправка второго порядка, получаемая из формулы (8.34), имеет вид

$$\Delta E^{(2)} = \left\langle \Phi_0 | H' \frac{1}{E_0 - H_0} H' | \Phi_0 \right\rangle_{\text{связ}}; \quad (8.37)$$

ее нам нужно сравнить с поправкой, даваемой формулой (8.35), т. е. формулой (1.81), которую здесь мы еще раз запишем:

$$\Delta E^{(2)} = \left\langle \Phi_0 | H' \frac{R}{E_0 - H_0} H' | \Phi_0 \right\rangle. \quad (8.38)$$

Ограничение связными диаграммами, имеющееся в формуле (8.37), просто исключает компоненту Φ_0 из состояния $H'\Phi_0$; в точности то же самое делает оператор R в формуле (8.38), потому что он не допускает появления Φ_0 в качестве промежуточного состояния. Более подробно, согласно (2.68), имеем

$$H'\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{i, l, k, l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_0, \quad (8.39)$$

а ограничение, в силу которого мы рассматриваем связные диаграммы, приводит к тому, что мы должны в (8.39) опустить все те члены, для которых

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \Phi_0 = \pm \Phi_0 \quad (8.40)$$

(т. е. члены, для которых $i, j = k, l$), поскольку они привели бы к несвязным диаграммам типа изображенных на фиг. 7.14, $x - ш$. Сравнить между собой поправки высоких порядков становится все труднее и труднее, однако в принципе это ничего не дает нового, так как только показывает, что формулы (8.24) и (8.35) действительно эквивалентны.

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ
СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

§ 1. Энергия первого порядка

В гл. 3 нами были вычислены поправки первого и второго порядков к энергии основного состояния свободного электронного газа, возникающие в теории возмущений, в которой все кулоновское межэлектронное взаимодействие считается возмущением. В этой главе обсуждение проблемы корреляционной энергии в свободном электронном газе мы начнем с того, что покажем, как эти поправки первого и второго порядков можно вычислить, используя метод Фейнмановских диаграмм, изложенный в предыдущих главах.

Гамильтониан взаимодействия H' , как в этом мы убедились в гл. 3 [см. (3.59)], имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 H' &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, p, q \\ \sigma, \sigma'}} \langle p+k, \sigma; q-k, \sigma' | v | p\sigma, q\sigma' \rangle c_{p+k, \sigma}^{\dagger} c_{q-k, \sigma'}^{\dagger} c_{q\sigma'} c_{p\sigma} = \\
 &= \sum_{\substack{k, p, q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{2\pi e^2}{\Omega k^2} c_{p+k, \sigma}^{\dagger} c_{q-k, \sigma'}^{\dagger} c_{q\sigma'} c_{p\sigma}, \quad (9.1)
 \end{aligned}$$

здесь в сумме опущено слагаемое $k=0$.

Поправка первого порядка, согласно (8.19), дается формулой

$$\Delta E^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, j, k, l \\ \text{связ. диагр.}}} \langle ij | v | kl \rangle (-1)^{\lambda+\mu}. \quad (9.2)$$

Диаграммы первого порядка могут быть одного из двух типов, изображенных на фиг. 9.1. Разумеется, несвязных диаграмм в первом порядке нет.

Единственные ненулевые матричные элементы, входящие в формулу (9.2), должны быть такими, какие получаются из формулы (9.1):

$$\langle p+k, \sigma; q-k, \sigma' | v | p\sigma, q\sigma' \rangle = \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2}. \quad (9.3)$$

Диаграммы, имеющие тип, изображенный на фиг. 9.1, *a*, представляют соответствующие слагаемые в сумме (9.2), для

когорых $i = k, j = l$. Согласно (9.3), для таких слагаемых должны выполняться условия

$$p + k = p \text{ и } q - k = q,$$

однако это невозможно, так как $k \neq 0$. Таким образом, диаграммы типа, представленного на фиг. 9.1, а, не вносят вкладов в $\Delta E^{(1)}$.

Диаграммы, имеющие тип, изображенный на фиг. 9.1, б, представляют соответствующие слагаемые в сумме (9.2), причем теперь для этих слагаемых $i = l, j = k$; следовательно, для таких слагаемых выполняются условия

$$p + k = q, \sigma = \sigma', \text{ или } k = q - p, \sigma = \sigma'. \quad (9.4)$$

Каждая такая диаграмма имеет одну замкнутую петлю и две дырочные линии (операторы $c_{p\sigma}, c_{q\sigma}$ должны рождать дырки, так



Фиг. 9.1.

как иначе при действии их на Φ_0 получится нуль); следовательно, $\lambda + \mu = 3$.

Окончательно для энергии первого порядка получаем

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\substack{p, q \neq p \\ (p, q < k_F)}} \frac{1}{|p - q|^2}, \quad (9.5)$$

т. е. в точности формулу (3.75). Множитель $1/2$, имеющийся в (9.2), сокращается, так как сумма по спинам (ввиду того, что $\sigma = \sigma'$) просто сводится к множителю 2. Ограничение $p, q < k_F$ надо вводить потому, что петли рассматриваемых диаграмм построены из дырочных линий. Кроме того, имеется условие $p \neq q$, следующее из условия $k \neq 0$.

Энергия $\Delta E^{(1)}$ — это обменная энергия, или харттри-фоковская энергия основного состояния; если ее представить в виде функции от r_s , то она будет даваться формулой (3.77).

§ 2. Энергия второго порядка

Согласно формуле (8.19), для поправки к энергии второго порядка имеем

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{\substack{i, j, k, l \\ \text{связ диагр.}}} \sum_{r, s, u, w} \langle ij | v | kl \rangle \langle rs | v | uw \rangle (-1)^{\lambda + \mu} \frac{1}{\Delta_2}; \quad (9.6)$$

в этой формуле

$$\Delta_2 = \varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_u - \varepsilon_w. \quad (9.7)$$

Все типы связанных диаграмм второго порядка изображены на фиг. 7.14, *a—ф*. Однако действительно ненулевые вклады в (9.6) дают только диаграммы на фиг. 7.14, *a—г*. Все другие дают нулевые вклады, так как вследствие (9.3) матричные элементы для них равны нулю.

Рассмотрим диаграммы, тип которых изображен на фиг. 7.14, *д*. Они имеют по две простые петли, показанные на фиг. 9.2, *a*. Каждая такая петля на диаграмме вносит в ее вклад свой матричный элемент $\langle ij|v|kl\rangle$, причем в нем $i = l$, а $j \neq k$ (так как иначе наша диаграмма оказалась бы несвязной, как,



Фиг. 9.2.

например, диаграмма на фиг. 7.14, *и*). Согласно (9.3), это означает, что $\sigma = \sigma'$ и что

$$p + k = q, \quad q - k \neq p. \quad (9.8)$$

Одновременно выполнить такие условия невозможно, и, таким образом, диаграммы, содержащие «обменные» петли рассматриваемого вида, в $\Delta E^{(2)}$ не дают ненулевых вкладов.

Рассмотрим диаграммы, тип которых изображен на фиг. 7.14, *с*. Они имеют по две петли, показанные на фиг. 9.2, *б*. Каждая такая петля вносит во вклад матричный элемент $\langle ij|v|kl\rangle$, причем в нем $i = k$, а $j \neq l$ (так как иначе наша диаграмма оказалась бы несвязной, как, например, диаграмма на фиг. 7.14, *х*). Согласно (9.3), это означает, что

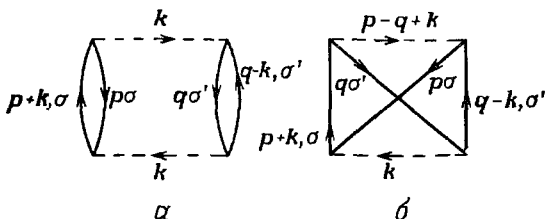
$$p + k = p. \quad (9.9)$$

Выполнить такое условие невозможно, так как $k \neq 0$, и, таким образом, диаграммы, имеющие петли указанного вида, в $\Delta E^{(2)}$ не дают вкладов.

Отметим, что мы обсуждаем ситуации, возникающие на одной линии взаимодействия; при этом совершенно неважно, каков порядок рассматриваемой диаграммы (необходимо только, чтобы этот порядок не был первым). Поэтому можно сделать следующее общее заключение: *в энергию основного состояния свободного электронного газа не дают вкладов диаграммы (кроме первого порядка), имеющие петли, как на фиг. 9.2*. Диаграмма первого порядка, имеющая две петли, показанные на фиг. 9.2, *a*, конечно, вносит ненулевой вклад в ΔE ; это мы видели выше.

Рассматриваемые диаграммы надо отбрасывать потому, что отдельные взаимодействия в них *не сохраняют импульса*. Матричный элемент (9.3) описывает одно такое взаимодействие, в результате которого два электрона из состояний p, σ и q, σ' переходят в состояния $p+k, \sigma$ и $q-k, \sigma'$ соответственно. Первый электрон приобретает импульс¹⁾ k , а второй — теряет импульс k . Полный импульс при этом не меняется; импульс k называется *передаваемым импульсом*. Поскольку отличные от нуля матричные элементы взаимодействия даются (9.3), всякое такое взаимодействие, которое не сохраняет импульса, автоматически должно быть исключено.

Полезно помнить, что, согласно (9.3), значение всякого не обращающегося в нуль матричного элемента равно отношению числа $4\pi e^2/\Omega$ к квадрату передаваемого импульса.



Фиг. 9.3.

Итак, единственными диаграммами второго порядка, дающими ненулевой вклад, будут диаграммы, которые имеют одинаковые типы с изображенными на фиг. 9.3 (а также диаграммы еще двух других типов, которые получаются из диаграмм указанных типов путем перестановки вертексов на *одной* из линий взаимодействия; диаграммы последних типов мы будем учитывать, умножая на 2 суммы вкладов от диаграмм, изображенных на фиг. 9.3). На линиях диаграмм на фиг. 9.3 мы поставили индексы k, σ , а на линиях взаимодействия поставили индексы соответствующих передаваемых импульсов. Для обеих диаграмм на фиг. 9.3 мы имеем одно и то же выражение для энергетического знаменателя:

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= \varepsilon_{p+k} + \varepsilon_{q-k} - \varepsilon_p - \varepsilon_q = \\ &= [(p+k)^2 + (q-k)^2 - p^2 - q^2] \frac{1}{2m} = \\ &= k \cdot (p - q + k) \frac{1}{m}. \end{aligned} \tag{9.10}$$

¹⁾ Здесь мы продолжаем пользоваться системой единиц, в которой $\hbar = 1$, так что импульс электрона равен k , а не $\hbar k$.

Возьмем сначала диаграмму на фиг. 9.3, а. Она имеет две замкнутые петли и две дырочные линии, так что для нее $\lambda + \mu = 4$. Передаваемый импульс для обоих взаимодействий равен \mathbf{k} , так что оба матричных элемента взаимодействия равны $4\pi e^2/\Omega k^2$. Следовательно, полный вклад в (9.6) от всех диаграмм рассматриваемого типа равен

$$\begin{aligned} \Delta E_a^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{p, q, k \\ \sigma, \sigma'}} \frac{m (4\pi e^2/\Omega k^2)^2}{k \cdot (p - q + k)} = \\ &= -\frac{32\pi^2 e^4 m}{\Omega^2} \sum_{p, q, k} \frac{1}{k^4 \cdot k \cdot (p - q + k)}, \end{aligned} \quad (9.11)$$

здесь

$$p, q < k_F; \quad |p + k|, |q - k| > k_F.$$

От суммы по спинам просто возникает множитель 4: взаимодействие электронов с параллельными спинами ($\sigma = \sigma'$) и взаимодействие электронов с антипараллельными спинами ($\sigma \neq \sigma'$) вносят одинаковые вклады в $\Delta E_a^{(2)}$.

Для диаграммы на фиг. 9.3, б матричный элемент для нижнего взаимодействия такой же, как для диаграммы на фиг. 9.3, а, а матричный элемент для верхнего взаимодействия имеет вид

$$\langle q\sigma', p\sigma | v | p + k, \sigma; q - k, \sigma' \rangle. \quad (9.12)$$

Он не обращается в нуль только при $\sigma = \sigma'$; в этом случае матричный элемент имеет следующее значение:

$$\frac{4\pi e^2}{\Omega (p - q + k)^2}, \quad (9.13)$$

поскольку передаваемый импульс равен $p - q + k$ (так как $q - k$ заменяется на p). Рассматриваемая диаграмма имеет одну замкнутую петлю и две дырочные линии, так что для нее $\lambda + \mu = 3$; следовательно, полный вклад в (9.6) от диаграмм рассматриваемого типа равен

$$\Delta E_b^{(2)} = \frac{16\pi^2 e^4 m}{\Omega^2} \sum_{p, q, k} \frac{1}{k^2 (p - q + k)^2 k \cdot (p - q + k)}, \quad (9.14)$$

здесь так же, как в (9.11),

$$p, q < k_F; \quad |p + k|, |q - k| > k_F.$$

От суммы по спинам получается теперь только множитель 2, так как мы должны считать, что $\sigma = \sigma'$ (другими словами, только взаимодействие электронов с параллельными спинами вносит вклад в $\Delta E_b^{(2)}$).

Полученные здесь формулы легко сравнить с формулами из § 6 гл. 3. Сравнивая, убеждаемся, что величина $\Delta E_a^{(2)}$ равна в точности удвоенной величине $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$, определенной (3.88), если положить $\hbar = 1$. Так происходит по той причине, что (как это выше отмечалось) величина $\Delta E_a^{(2)}$ является суммой двух равных вкладов — от взаимодействия электронов с параллельными и взаимодействия электронов с антипараллельными спинами. Имеем

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_a^{(2)} + \Delta E_b^{(2)}, \quad (9.15)$$

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} + \Delta E_{\uparrow\uparrow}^{(2)}, \quad (9.16)$$

где

$$\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)} = \frac{1}{2} \Delta E_a^{(2)}, \quad (9.17)$$

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = \frac{1}{2} \Delta E_a^{(2)} + \Delta E_b^{(2)}, \quad (9.18)$$

здесь $\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{(2)}$ обозначает, конечно, вклад от взаимодействия электронов с параллельными спинами; этот вклад явно не рассматривался в § 6 гл. 3.

Если, как в § 6 гл. 3, мы заменим суммы на интегралы, будем измерять энергию в ридбергах, а импульсы \mathbf{k} , \mathbf{p} и \mathbf{q} — в импульсах k_F , то из (9.11) и (9.14) получим

$$\Delta E_a^{(2)} = - \frac{3N}{8\pi^5} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^4} \int d\mathbf{q} \int \frac{d\mathbf{p}}{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})}, \quad (9.19)$$

$$\Delta E_b^{(2)} = \frac{3N}{16\pi^5} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \int d\mathbf{q} \int \frac{d\mathbf{p}}{(\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})^2 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{q} + \mathbf{k})}. \quad (9.20)$$

Здесь в обоих интегралах интегрирование производится по области:

$$p, q < 1, \quad |\mathbf{p} + \mathbf{k}|, \quad |\mathbf{q} - \mathbf{k}| > 1.$$

Для дальнейшего заметим, что из-за симметрии области интегрирования (по векторам \mathbf{p} и \mathbf{q}) можно для величины $\Delta E_a^{(2)}$ получить также

$$\Delta E_a^{(2)} = - \frac{3N}{8\pi^5} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^4} \int d\mathbf{p}_1 \int \frac{d\mathbf{p}_2}{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})}, \quad (9.21)$$

здесь

$$p_1, p_2 < 1; \quad |\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}|, \quad |\mathbf{p}_2 + \mathbf{k}| > 1.$$

Энергия $\Delta E_a^{(2)}$ расходится логарифмически при $k = 0$, так как она просто равна удвоенной энергии $\Delta E_{\uparrow\downarrow}^{(2)}$, а расходимость последней была нами однозначно установлена в § 6 гл. 3. Энергия $\Delta E_b^{(2)}$, напротив, не расходится, ибо для нее подынтегральное выражение содержит множитель k^{-2} , а не k^{-4} . Энергию $\Delta E_b^{(2)}$

довольно трудно рассчитать до конца. Гелл-Манн и Бракнер¹⁾ дают для нее следующее выражение:

$$\Delta E_b^{(2)} = 0,046 N. \quad (9.22)$$

Оно получено ими численным интегрированием. Значение (9.22) энергии $\Delta E_b^{(2)}$ нам понадобится в дальнейшем.

После проведенного подробного рассмотрения энергии второго порядка должно быть ясно, что поправки более высокого порядка к энергии основного состояния при $k = 0$ тоже будут расходиться²⁾, так как для каждой из них обязательно найдется хотя бы один интеграл, в котором каждое взаимодействие будет давать один и тот же множитель $4\pi e^2/\Omega k^2$.

Гелл-Манн и Бракнер показали, что, по крайней мере в пределе высокой электронной плотности, ряд теории возмущений для энергии основного состояния свободного электронного газа можно частично просуммировать, причем так, что все его расходимости взаимно сократят друг друга, и, таким образом, мы получим правильное значение корреляционной энергии.

Ниже мы займемся обсуждением этой весьма нетривиальной теории Гелл-Манна и Бракнера.

§ 3. Корреляционная энергия свободного электронного газа при высоких плотностях в теории Гелл-Манна и Бракнера

1. Ряд теории возмущений

Прежде всего покажем, что поправка $\Delta E^{(n)}$ пропорциональна r_s^{n-2} , причем (см. гл. 3)

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{\Omega}{N}.$$

Как это мы уже обнаружили, поправка первого порядка $\Delta E^{(1)}$, определяемая (3.77), пропорциональна r_s^{-1} ; мы также видели, что поправка $\Delta E^{(2)}$ не зависит от r_s .

При переходе в теории возмущений от поправки данного порядка к поправке следующего порядка в интеграле для нее появляется одно дополнительное интегрирование в \mathbf{k} -пространстве, а также четыре дополнительных множителя, которые линейно

¹⁾ Gell-Mann M., Brueckner K., Phys. Rev., 106, 364 (1957).

²⁾ Расходимостей при $k \rightarrow \infty$ никогда не бывает, потому что, как легко видеть, для очень больших значений k подынтегральное выражение в любом интеграле, имеющемся в поправке $\Delta E^{(n)}$, ведет себя асимптотически как k^{2-4n} .

зависят от k и входят в знаменатели подынтегрального выражения. Следовательно, при переходе к безразмерным переменным в этом интеграле [ср. (9.19), (9.20)] должен появиться дополнительный множитель k_F^{-1} в коэффициенте, стоящем перед интегралом. Этот множитель, согласно (3.65), равен

$$k_F^{-1} = \left(\frac{\Omega}{3\pi^2 N} \right)^{1/3} = \alpha r_s, \quad (9.23)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}. \quad (9.24)$$

Поправка $\Delta E^{(1)}$ пропорциональна r_s^{-1} , следовательно, поправка $\Delta E^{(n)}$ должна быть пропорциональна r_s^{n-2} .

Ряд теории возмущений, составленный из поправок, следующих за $\Delta E^{(1)}$, будет, таким образом, рядом, расположенным по степеням r_s . Коэффициент перед каждой степенью r_s будет представляться суммой нескольких интегралов, соответствующих различным диаграммам, причем эти интегралы будут расходиться по-разному. Очевидно, обобщая рассуждения § 6 гл. 3, приходим к следующим схематическим формулам:

$$\Delta E^{(2)} = C_1^{(2)} \int_0 \frac{dk}{k} + C_2^{(2)} \int_0 k dk, \quad (9.25)$$

$$\Delta E^{(3)} = \left(C_1^{(3)} \int_0 \frac{dk}{k^3} + C_2^{(3)} \int_0 \frac{dk}{k} + C_3^{(3)} \int_0 k dk \right) r_s, \quad (9.26)$$

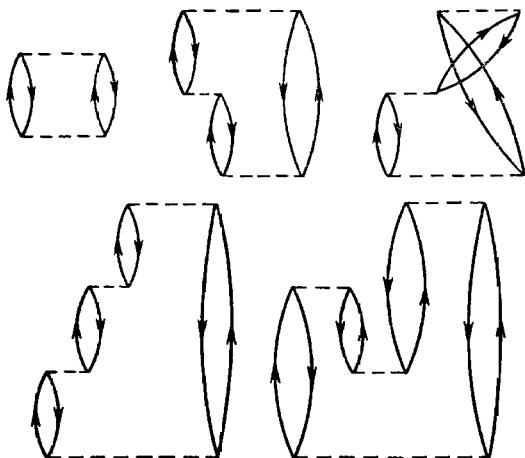
$$\Delta E^{(4)} = \left(C_1^{(4)} \int_0 \frac{dk}{k^5} + C_2^{(4)} \int_0 \frac{dk}{k^3} + C_3^{(4)} \int_0 \frac{dk}{k} + C_4^{(4)} \int_0 k dk \right) r_s^2 \quad (9.27)$$

и т. д. В этих формулах $C_i^{(j)}$ — некоторые коэффициенты, не содержащие r_s . В (9.25)–(9.27) приведены наиболее важные расходимости при $k=0$.

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)} + \Delta E^{(4)} + \dots = & (C_2^{(2)} + C_3^{(3)} r_s + C_4^{(4)} r_s^2 + \dots) \int_0 k dk + \\ & + (C_1^{(2)} + C_2^{(3)} r_s + C_3^{(4)} r_s^2 + \dots) \int_0 \frac{dk}{k} + \\ & + (C_1^{(3)} r_s + C_2^{(4)} r_s^2 + C_3^{(5)} r_s^3 + \dots) \int_0 \frac{dk}{k^3} + \\ & + (C_1^{(4)} r_s^2 + C_2^{(5)} r_s^3 + C_3^{(6)} r_s^4 + \dots) \int_0 \frac{dk}{k^5} + \dots \quad (9.28) \end{aligned}$$

Расходимости при $k = 0$ возникают вследствие дальнего действия кулоновского взаимодействия. Если бы (как в гл. 4) это взаимодействие оказалось заэкранированным, то в (9.28) нижний предел в интегралах по k был бы равен не-



Фиг. 9.4. Некоторые типы кольцевых диаграмм.

которому положительному числу β и мы имели бы формулы:

$$\int_{\beta} \frac{dk}{k} \sim \ln \beta, \quad (9.29)$$

$$\int_{\beta} \frac{dk}{k^3} \sim \beta^{-2}, \quad (9.30)$$

$$\int_{\beta} \frac{dk}{k^5} \sim \beta^{-4} \quad (9.31)$$

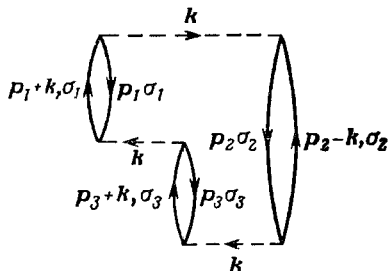
и т. д. Если далее считать, согласно (4.81), что

$$\beta \sim r_s^{1/2}, \quad (9.32)$$

то легко видеть, что в формуле (9.28) для каждого круглых скобок умножение ведущего члена на соответствующий интеграл приводит, начиная со второго порядка, к величине, не зависящей от r_s . Умножение для остальных членов будет приводить к целым положительным степеням r_s . Таким образом, в *пределе высокой электронной плотности* (при $r_s \rightarrow 0$) достаточно просуммировать только наиболее расходящиеся интегралы, имеющиеся в каждом порядке теории возмущений (т. е. интегралы, сопровождающиеся коэффициентами $C_1^{(2)}$, $C_1^{(3)}$, $C_1^{(4)}$ и т. д.).

Кроме того, необходимо учитывать обменную энергию второго порядка $\Delta E_b^{(2)}$, которая дается величиной, на зависящей от r_s .

В данном порядке теории возмущений наиболее расходящиеся интегралы соответствуют таким диаграммам, для которых один и тот же передаваемый импульс \mathbf{k} стоит на *всех* их линиях взаимодействия, так как это приводит к самой большой степени k в знаменателе подинтегрального выражения, что ясно из рассматриваемых диаграмм второго порядка. Данные диаграммы устроены следующим образом. В каждой из них две линии всегда вместе выходят из одного вертекса и вместе входят в другой вертекс. Диаграммы такого вида называются *кольцевыми диаграммами*; некоторые типы их приведены на фиг. 9.4.



Фиг. 9.5. Кольцевая диаграмма третьего порядка.

Итак, основное упрощение, которое внесли в свою теорию Гелл-Манн и Бракнер ¹⁾, состоит в следующем. Они предложили вычислить корреляционную энергию ²⁾ в пределе высокой электронной плотности по формуле

$$\begin{aligned} NW &= \Delta E^{(2)} + (\Delta E^{(3)} + \Delta E^{(4)} + \dots)_{\text{кольц}} = \\ &= \Delta E_b^{(2)} + (\Delta E_a^{(2)} + \Delta E^{(3)} + \dots)_{\text{кольц}}. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Здесь второе равенство верно, так как $\Delta E_a^{(2)}$ равно вкладу от кольцевой диаграммы. Таким образом, успех теории Гелл-Манна и Бракнера целиком обязан тому, что бесконечная сумма в круглых скобках в (9.33) оказалась конечной; это получилось по той причине, что при использовании формулы (9.33) мы сначала суммируем подинтегральные выражения в интегралах в (9.33) и только потом вычисляем интеграл по k .

Рассмотрим теперь подробно интеграл, возникающий от вкладов кольцевых диаграмм третьего порядка в энергию $\Delta E^{(3)}$. Имеется восемь типов таких диаграмм третьего порядка. Одна из диаграмм изображена на фиг. 9.5; диаграммы остальных ти-

¹⁾ Gell-Mann M, Brueckner K, Phys Rev, 106, 364 (1957)

²⁾ Формальное определение корреляционной энергии W в расчете на один электрон было дано в § 4 гл 4, она по определению равна разности энергии основного состояния и хартри-фоковской энергии V излагаемой здесь теории все кулоновское взаимодействие считается малым возмущением и корреляционная энергия, таким образом, равна сумме поправок всех порядков к энергии, начиная со второго, рассчитанных в теории возмущений.

пов получаются из этой диаграммы в результате перестановок вертексов на одной, двух или трех линиях взаимодействия. Каждая диаграмма вносит один и тот же вклад в $\Delta E^{(3)}$; матричный элемент взаимодействия, который стоит на каждой линии взаимодействия, всегда равен $4\pi e^2/\Omega k^2$, так как передаваемый импульс всегда есть k .

Энергетические знаменатели, соответствующие двум нижним взаимодействиям, равны:

$$\Delta_2 = [(p_1 + k)^2 + p_3^2 - (p_3 + k)^2 - p_1^2] \frac{1}{2m} = k \cdot (p_1 - p_3) \frac{1}{m}, \quad (9.34)$$

$$\Delta_3 = k \cdot (p_3 - p_2 + k) \frac{1}{m}, \quad (9.35)$$

следовательно,

$$\Delta_2 + \Delta_3 = k \cdot (p_1 - p_2 + k) \frac{1}{m}. \quad (9.36)$$

Для кольцевой диаграммы число дырочных линий в точности равно числу петель, так что

$$(-1)^{\lambda+\mu} = 1. \quad (9.37)$$

Согласно формуле (8.19), взятой при $n = 3$, для полного вклада в величину $\Delta E^{(3)}$ от всех кольцевых диаграмм, таким образом, имеем

$$\Delta E_{\text{кольц}}^{(3)} = -8 \left(-\frac{1}{2}\right)^3 \sum_{\substack{p_1, p_2, p_3, k \\ \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3}} \frac{m^2 (4\pi e^2/\Omega k^2)^3}{[k \cdot (p_1 - p_2 + k)] [k \cdot (p_3 - p_2 + k)]}, \quad (9.38)$$

здесь

$$p_1, p_2, p_3 < k_F \quad \text{и} \quad |p_1 + k|, |p_2 - k|, |p_3 + k| > k_F.$$

Сумма по спинам просто приводит к множителю 8. Из-за симметрии области интегрирования по вектору p_2 можно поменять знак p_2 , тогда из (9.38) получаем

$$\Delta E_{\text{кольц}}^{(3)} = \sum_{p_1, p_2, p_3, k} \frac{8m^2 (4\pi e^2/\Omega)^3}{k^6 [k \cdot (p_1 + p_2 + k)] [k \cdot (p_2 + p_3 + k)]}, \quad (9.39)$$

здесь

$$p_1, p_2, p_3 < k_F \quad \text{и} \quad |p_1 + k|, |p_2 + k|, |p_3 + k| > k_F.$$

Переходя в (9.39) от суммы к интегралу и используя безразмерные переменные p_1, p_2, p_3 и k , т. е. импульсы, измеренные в единицах k_F , а также измеряя энергию в ридбергах, а длину —

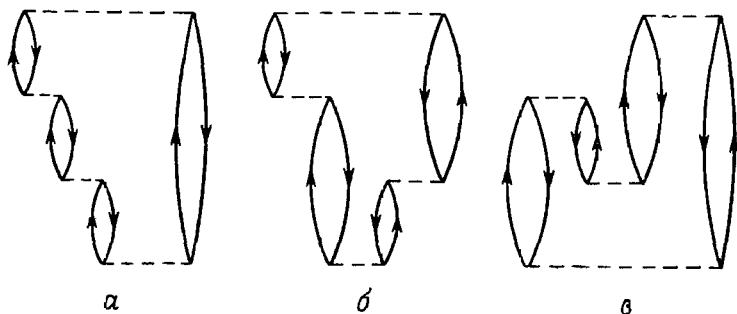
в боровских единицах длины, получаем¹⁾

$$\Delta E_{\text{кольц}}^{(3)} = \frac{3N}{4\pi^5} \left(\frac{ar_s}{\pi^2} \right) \int \frac{dk}{k^6} \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \times \\ \times \int \frac{d\mathbf{p}_3}{[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})][\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k})]}. \quad (9.40)$$

Здесь область интегрирования задается условиями

$$p_1, p_2, p_3 < 1 \quad \text{и} \quad |\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_2 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_3 + \mathbf{k}| > 1.$$

Подробно рассматривать вклады от кольцевых диаграмм в величину $\Delta E^{(4)}$ мы не будем; приведем только окончательно получающуюся формулу для $\Delta E_{\text{кольц}}^{(4)}$.



Фиг. 9.6. Типы диаграмм четвертого порядка, дающих различные вклады в энергию.

Имеются три *существенно* различных типа кольцевых диаграмм четвертого порядка, которые вносят различные вклады в энергию $\Delta E^{(4)}$; они показаны на фиг. 9.6. Соответственно для каждого из трех изображенных типов диаграмм имеется еще по 15 соответствующих сходных с ним типов, которые получаются из какого-либо типа, приведенного на фиг. 9.6, путем перестановки вертексов на одной или нескольких линиях взаимодействия, при этом диаграммы всех 15 типов дают совершенно одинаковые вклады с основной порождающей их диаграммой.

¹⁾ Поскольку 1 ридберг = $\frac{1}{2}me^4$, 1 бор. ед. длины = $1/me^2$ при $\hbar = 1$, то для коэффициента, стоящего перед интегралом, имеем

$$8m^2 \left(\frac{4\pi e^2}{\Omega} \right)^3 \left(\frac{\Omega}{8\pi^3} \right)^4 k_F^2 \left(\frac{2}{me^4} \right) = \frac{3Nme^2}{4\pi^7} \left(\frac{\Omega}{3\pi^2 N} \right) k_F^2 = \\ = \frac{3Nme^2}{4\pi^7} \frac{1}{k_F} = \frac{3Nme^2}{4\pi^7} \frac{ar_s}{me^2} = \frac{3N}{4\pi^5} \left(\frac{ar_s}{\pi^2} \right);$$

здесь r_s измеряется в бор. ед. длины.

Проводя в точности такие же рассуждения, как выше¹⁾, получаем следующую формулу:

$$\Delta E_{\text{кольца}}^{(4)} = -\frac{3N}{4\pi^5} \left(\frac{\alpha r_s}{\pi^2}\right)^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{k^8} \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \times$$

$$\times \left[\frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_4 + \mathbf{k})} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 + \mathbf{k})} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 + 2\mathbf{k})} \frac{1}{k \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k})} \right] d\mathbf{p}_4, \quad (9.41)$$

в ней область интегрирования определяется условиями $p_1, p_2, p_3, p_4 < 1$ и $|\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_2 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_3 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_4 + \mathbf{k}| > 1$.

2. Суммирование вкладов кольцевых диаграмм

Прежде всего, следуя Гелл-Манну и Бракнеру, покажем, что

$$\Delta E_{\text{кольца}}^{(n)} = (-1)^{n+1} \frac{3N}{8\pi^5} \left(\frac{\alpha r_s}{\pi^2}\right)^{n-2} \int I_n k^{-2n} d\mathbf{k}, \quad (9.42)$$

где

$$I_n = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) F_k(t_2) \dots F_k(t_n) \times$$

$$\times \delta(t_1 + t_2 + \dots + t_n) dt_n; \quad (9.43)$$

в последней формуле

$$F_k(t) = \int \exp\left[-|t| \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}\right)\right] d\mathbf{p}. \quad (9.44)$$

Строгое доказательство формулы (9.42) приводить здесь мы не будем; оно довольно трудное. Вместо этого просто покажем, что формула (9.42) справедлива при $n = 2$ и $n = 3$. Таким образом, рассмотрим сначала поправку $\Delta E_a^{(2)}$. Для нее интеграл (9.43) принимает²⁾ следующий вид:

$$I_2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) F_k(t_2) \delta(t_1 + t_2) dt_2 =$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) F_k(-t_1) dt_1 = \int_0^{\infty} F_k(t) F_k(-t) dt =$$

¹⁾ Gell-Mann M., Brueckner K., Phys. Rev., 106, 364 (1957).

²⁾ Из неравенств $p_1, p_2 < 1$ и $|\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}|, |\mathbf{p}_2 + \mathbf{k}| > 1$ следует, что скалярное произведение $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})$ положительно, так как даже в предельном случае, когда оба импульса \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 противоположны импульсу \mathbf{k} , видим, что импульс $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}$ все еще имеет то же направление, что и импульс \mathbf{k} .

$$\begin{aligned}
&= \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int_0^{\infty} \exp\left[-t\left(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1\right)\right] \exp\left[-t\left(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_2\right)\right] dt = \\
&= \int d\mathbf{p}_1 \int \left[-\frac{\exp[-t\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})]}{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})}\right]_0^{\infty} d\mathbf{p}_2 = \\
&= \int d\mathbf{p}_1 \int \frac{d\mathbf{p}_2}{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})}. \quad (9.45)
\end{aligned}$$

Подставляя полученное выражение для интеграла I_2 в формулу (9.42), взятую при $n = 2$, получим в точности формулу (9.21) для $\Delta E_a^{(2)}$.

Рассмотрим теперь поправку $\Delta E_{\text{Кольца}}^{(3)}$, которая немного сложнее. Для соответствующего интеграла I_3 получим выражение:

$$\begin{aligned}
I_3 &= \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) F_k(t_2) F_k(t_3) \delta(t_1 + t_2 + t_3) dt_3 = \\
&= \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) F_k(t_2) F_k(-t_1 - t_2) dt_2 = \\
&= \frac{1}{3} \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-|t_1|\left(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1\right) - \right. \\
&\quad \left. - |t_2|\left(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_2\right) - |t_1 + t_2|\left(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_3\right)\right] dt_2. \quad (9.46)
\end{aligned}$$

Для того чтобы избавиться от знаков модулей в подынтегральном выражении, нужно разбить область интегрирования по t_1, t_2 в (9.46) на шесть следующих подобластей:

$$\begin{aligned}
\text{(A)} \quad & \int_0^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 [|t_1| = t_1, |t_2| = t_2, |t_1 + t_2| = t_1 + t_2], \\
\text{(Б)} \quad & \int_0^{\infty} dt_1 \int_{-t_1}^0 dt_2 [|t_1| = t_1, |t_2| = -t_2, |t_1 + t_2| = t_1 + t_2], \\
\text{(В)} \quad & \int_0^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{-t_1} dt_2 [|t_1| = t_1, |t_2| = -t_2, |t_1 + t_2| = -t_1 - t_2], \\
\text{(Г)} \quad & \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 [|t_1| = -t_1, |t_2| = -t_2, |t_1 + t_2| = -t_1 - t_2],
\end{aligned}$$

$$(Д) \quad \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [|t_1| = -t_1, |t_2| = t_2, |t_1 + t_2| = -t_1 - t_2],$$

$$(Е) \quad \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{t_1}^{\infty} dt_2 [|t_1| = -t_1, |t_2| = t_2, |t_1 + t_2| = t_1 + t_2].$$

Меняя знаки переменных интегрирования t_1 и t_2 , легко сразу увидеть, что (А) = (Г), (Б) = (Д) и (В) = (Е). Можно далее линейно преобразовать переменные интегрирования в интегралах (изменив порядок интегрирования, где это нужно) и сделать пределы интегрирования по каждой переменной t_1 и t_2 равными 0 и ∞ , чтобы интегралы по импульсам $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ для каждого интеграла оказались одинаковыми (см. задачу 9.2). Таким образом, можно получить

$$\begin{aligned} I_3 &= 2 \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \int_0^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 \exp \left[-t_1 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1 \right) - \right. \\ &\quad \left. - t_2 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_2 \right) - (t_1 + t_2) \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_3 \right) \right] dt_2 = \\ &= 2 \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \int_0^{\infty} \exp \left[-t_1 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}) \right] dt_1 \times \\ &\quad \times \int_0^{\infty} \exp \left[-t_2 \mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k}) \right] dt_2 = \\ &= 2 \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int \frac{d\mathbf{p}_3}{[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{k})][\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{k})]}. \end{aligned} \quad (9.47)$$

Подставляя (9.47) в формулу (9.42), взятую при $n = 3$, получаем в точности формулу (9.40) для $\Delta E_{\text{КОЛЬЦ}}^{(3)}$.

Предположим теперь, что формула (9.42) верна не только при $n = 2$ и $n = 3$, но и при любом n . Воспользуемся далее выведенной в приложении V формулой

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iux) du, \quad (9.48)$$

или, так как $d(ku) = kdu$, формулой

$$\delta(x) = \frac{k}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikux) du. \quad (9.49)$$

С помощью формулы (9.49) мы можем избавиться от δ -функции, входящей в интеграл I_n , так как ее можно представить в виде

$$\delta(t_1 + t_2 + \dots + t_n) = \frac{k}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[iku(t_1 + \dots + t_n)] du, \quad (9.50)$$

что позволяет написать

$$I_n = \frac{k}{2\pi n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t_1) \dots F_k(t_n) \times \\ \times \exp[iku(t_1 + \dots + t_n)] du = \frac{k}{2\pi n} \int_{-\infty}^{\infty} [Q_k(u)]^n du, \quad (9.51)$$

где

$$Q_k(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikut) F_k(t) dt = \\ = \int d\mathbf{p} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikut) \exp[-|t|(\frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] dt. \quad (9.52)$$

Подставляя (9.51) в формулу (9.42), получаем

$$\Delta E_{\text{кольца}}^{(n)} = (-1)^{n+1} \frac{3N}{8\pi^5} \left(\frac{ar_s}{\pi^2}\right)^{n-2} \frac{1}{2\pi n} \int \frac{dk}{k^{2n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} [Q_k(u)]^n du. \quad (9.53)$$

Сложив (9.33), (9.22) и (9.53), приходим к следующей формуле для корреляционной энергии, приходящейся на один электрон:

$$W - 0,046 = \frac{1}{N} \sum_{n=2}^{\infty} \Delta E_{\text{кольца}}^{(n)} = \\ = -\frac{3}{16\pi^5} \left(\frac{\pi^2}{ar_s}\right)^2 \int k dk \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left[\frac{Q_k(u) ar_s}{\pi^2 k^2}\right] du = \\ = \frac{3}{16\pi^5} \left(\frac{\pi^2}{ar_s}\right)^2 \int k dk \int_{-\infty}^{\infty} \left[\ln \left\{1 + \frac{Q_k(u) ar_s}{\pi^2 k^2}\right\} - \frac{Q_k(u) ar_s}{\pi^2 k^2}\right] du. \quad (9.54)$$

Отметим, что появившийся здесь под знаком интеграла бесконечный ряд сходится в том и только в том случае, если

$$-1 < \frac{Q_k(u) ar_s}{\pi^2 k^2} \leq 1. \quad (9.55)$$

Все расходимости появились при $k = 0$, поэтому достаточно вычислить $Q_k(u)$ только при $k \ll 1$ [возникающие при этом трудности со сходимостью ряда (9.54) мы обсудим позже]. Рассуждая, как в § 6 гл. 3, положим

$$\vec{k} \cdot \vec{p} = kpx \quad (9.56)$$

и, поскольку \vec{k} и \vec{p} подчиняются условиям $p < 1$, $|p + k| > 1$, имеем, согласно (3.95), неравенство

$$1 > p > 1 - kx, \quad (9.57)$$

из которого непосредственно следует

$$1 > x > 0. \quad (9.58)$$

Вследствие того, что $k^2 \approx 0$ и $p \approx 1$, можно с помощью тех же самых рассуждений, которые привели нас к формуле (3.99), получить формулу:

$$\begin{aligned} Q_k(u) &= \int dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikut) \exp[-|t|(\frac{1}{2}k^2 + k \cdot p)] dt \approx \\ &\approx \int dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikut) \exp(-|t|kx) dt \approx \\ &\approx 2\pi k \int_0^1 x dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikut) \exp(-|t|kx) dt = \\ &= 2\pi \int_0^1 x dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(isu) \exp(-|s|x) ds = \\ &= 2\pi \int_0^1 x \left\{ \int_{-\infty}^0 \exp[s(iu + x)] ds + \int_0^{\infty} \exp[s(iu - x)] ds \right\} dx = \\ &= 4\pi R(u), \end{aligned} \quad (9.59)$$

здесь

$$R(u) = \int_0^1 \frac{x^2}{x^2 + u^2} dx = 1 - u \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{u} \right), \quad (9.60)$$

причем величина (9.60) не зависит от k , так как мы рассматриваем предельный случай $k \ll 1$.

Поскольку самый важный вклад в интеграл (9.54) дает область малых значений k , Гелл-Манн и Бракнер использовали в подинтегральном выражении (9.54) приближенную формулу (9.59) для функции $Q_k(u)$, а также произвольно обрезали интеграл по k на значении $k = 1$; другими словами, функцию $Q_k(u)$ они *приближенно* положили равной

$$Q_k(u) = \begin{cases} 4\pi R(u), & 0 \leq k \leq 1, \\ 0, & k > 1. \end{cases} \quad (9.61)$$

Точнее Гелл-Манн и Бракнер использовали это приближение только для интегралов ряда теории возмущений при $n > 2$, но они взяли совершенно *точное* выражение (9.21) для $\Delta E_a^{(2)}$; разность между этим точным выражением и выражением, получаемым для $\Delta E_a^{(2)}$ в приближении (9.61), дает малый дополнительный вклад в корреляционную энергию.

Меняя порядок интегрирования в (9.54) и используя приближенную формулу (9.61), получаем

$$\begin{aligned} W - 0,046 = \\ = \frac{3}{16\pi^6} \left(\frac{\pi^2}{ar_s} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} du \int_0^1 4\pi k^2 \left[\ln \left(1 + \frac{X}{k^2} \right) - \frac{X}{k^2} \right] dk + \delta, \end{aligned} \quad (9.62)$$

здесь

$$X = 4ar_s R(u)/\pi \quad (9.63)$$

и δ — малая поправка, получающаяся от того исправления выражения для $\Delta E_a^{(2)}$, о котором только что говорилось. Величина X не зависит от k , так что в (9.62) интегрирование по k без труда можно провести; в результате получаем

$$\begin{aligned} W - 0,046 - \delta = \\ = \frac{3}{16\pi^5} \left(\frac{\pi^2}{ar_s} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} [X^2 \ln X + (1 - X^2) \ln(1 + X) - X] du. \end{aligned} \quad (9.64)$$

Обратим внимание, что величина X прямо пропорциональна r_s , так что при $r_s \rightarrow 0$ имеем

$$(1 - X^2) \ln(1 + X) - X \approx \frac{1}{2} X^2; \quad (9.65)$$

остальные степени X рассматривать не нужно, так как с учетом коэффициента, стоящего перед интегралом, они ведут в (9.64) к членам, которые обращаются в нуль при $r_s \rightarrow 0$. Следовательно-

но, можно написать приближенную формулу ¹⁾

$$\begin{aligned} \mathcal{W} - 0,046 - \delta &= \frac{3}{16\pi^5} \left(\frac{\pi^2}{ar_s} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} X^2 \left(\ln X - \frac{1}{2} \right) du + O(r_s) = \\ &= \frac{3}{\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} R^2 \left[\ln \left(\frac{4ar_s}{\pi} \right) + \ln R - \frac{1}{2} \right] du + O(r_s) = \\ &= \frac{2}{\pi^2} (1 - \ln 2) \left[\ln \left(\frac{4ar_s}{\pi} \right) - \frac{1}{2} \right] + \\ &+ \frac{3}{\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} R^2 \ln R du + O(r_s), \end{aligned} \quad (9.66)$$

где $O(r_s) \rightarrow 0$ при $r_s \rightarrow 0$.

Из формулы (9.66) можно сразу заключить без каких-либо вычислений, что при $r_s \ll 1$ корреляционную энергию в расчете на один электрон можно определить по формуле

$$\mathcal{W} = \frac{2}{\pi^2} (1 - \ln 2) \ln r_s + C + O(r_s), \quad (9.67)$$

в которой C — некоторая постоянная. Интеграл в (9.64), как и постоянную δ , можно рассчитать численно. Если использовать для них численные значения, полученные Гелл-Манном и Бракнером, то из (9.67) имеем (энергия измеряется в ридбергах):

$$\mathcal{W} = 0,0622 \ln r_s - 0,096 + O(r_s), \quad (9.68)$$

здесь r_s измеряется в боровских единицах длины. Хотя, строго говоря, формула (9.68) справедлива только при $r_s \ll 1$, она при $r_s = 1$, если, конечно, пренебречь в ней членами $O(r_s)$, дает значение $\mathcal{W} = -0,096$ ридберг, которое довольно близко к значению $\mathcal{W} = -0,113$ ридберг, которое дает формула Вигнера (4.98).

¹⁾ Используя (9.60), интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} R^2 du$ можно легко вычислить:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} R^2 du &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_0^1 \frac{x^2}{x^2 + u^2} dx \right]^2 du = \int_{-\infty}^{\infty} du \int_0^1 \frac{x^2 dx}{x^2 + u^2} \int_0^1 \frac{y^2 dy}{y^2 + u^2} = \\ &= \int_0^1 x^2 dx \int_0^1 y^2 dy \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du}{(x^2 + u^2)(y^2 + u^2)} = \pi \int_0^1 x dx \int_0^1 \frac{y dy}{x + y} = \\ &= \pi \int_0^1 [x - x^2 \ln(x + 1) + x^2 \ln x] dx = \frac{2\pi}{3} (1 - \ln 2). \end{aligned}$$

§ 4. Сравнение с результатами плазменной теории

Согласно теории плазменных коллективных колебаний, изложенной в гл. 4 данной книги, корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон, дается формулой (4.97):

$$W = 0,0311 \ln r_s - 0,115. \quad (9.69)$$

Следует оговорить, конечно, что области электронных плотностей, в которых формулы (9.68) и (9.69) справедливы, различаются. Вместе с тем различие в логарифмических членах в (9.68) и (9.69) с первого взгляда по меньшей мере представляется удивительным. Причина этого различия, однако, заключается в том, что в плазменной теории в гл. 4 мы полностью пренебрегали вкладом в корреляционную энергию на малых расстояниях от взаимодействия электронов с *параллельными спинами*. В этом, собственно говоря, состояло приближение, и, разумеется, были свои причины, заставившие его принять. Как объяснялось в п. 2 § 4 гл. 4, рассматриваемое приближение совершенно оправданно при реальных металлических плотностях.

Если в плазменной теории непосредственно вычислить вклад в корреляционную энергию от взаимодействия электронов с *параллельными спинами*, то мы получим еще один логарифмический член, в точности равный имеющемуся в формуле (9.69), и, кроме того, получим некоторый постоянный член, который, однако, не совпадает с постоянным членом в формуле (9.69). Довольно очевидно, что так должно быть. Для этого достаточно обратиться к рассуждениям, позволившим прийти к формулам (9.17) и (9.18), правда полученным в теории возмущений, в которой малым считалось полное кулоновское взаимодействие. Однако эти рассуждения одинаково применимы и к теории возмущений по короткодействующей части кулоновского взаимодействия. Следовательно, вклад от взаимодействия электронов с *антипараллельными спинами* в плазменной теории [в гл. 4 считалось, что он дает всю корреляционную энергию W_s , см. (4.94) и (4.95)] дается интегралом (9.19), перед которым надо поставить коэффициент $1/2$ и в который надо ввести условие $k > \beta$ на область интегрирования; вклад от взаимодействия электронов с *параллельными спинами* в точности тот же самый, но нужно еще добавить интеграл (9.20), в котором положить $k > \beta$.

Таким образом, в плазменной теории с учетом обсужденной поправки получается следующая формула для корреляционной энергии (энергию измеряем в ридбергах):

$$W = 0,0622 \ln r_s + \text{const.} \quad (9.70)$$

В (9.70) мы пренебрегли членами, пропорциональными r_s . Входящую в (9.70) постоянную можно, конечно, непосредственно

вычислить, однако это требует довольно сложного численного интегрирования. Поэтому мы определим значение этой постоянной просто из сопоставления формул (9.69) и (9.70) при $r_s = 4$, т. е. будем предполагать, что формула (9.69) дает достаточно правильное значение W при $r_s = 4$. Таким образом, в плазменной теории можно прийти к следующей формуле для корреляционной энергии, приходящейся на один электрон:

$$W = 0,0622 \ln r_s - 0,158. \quad (9.71)$$

Не обращая внимания на различие в числовых значениях постоянных в формулах (9.69) и (9.71), мы должны заключить, что по существу эти формулы одинаковы: логарифмические члены в них, дающие основные вклады при $r_s \rightarrow 0$, совпадают. Таким образом, приближение, связанное с суммированием только вкладов от кольцевых диаграмм в теории Гелл-Манна и Бракнера, совершенно эквивалентно приближению хаотических фаз в теории Бома и Пайнса. Таким образом, это приближение становится все точнее при переходе к более высоким электронным плотностям.

Числовые значения постоянных в формулах (9.68) и (9.71) различны. При электронной плотности, имеющейся в реальных металлах (для них справедливо грубое неравенство $2 < r_s < 6$), числовое значение постоянной в формуле (9.68) из теории Гелл-Манна и Бракнера (в предположении, что членами $O(r_s)$ можно полностью пренебречь), оказывается слишком малым, чтобы можно было получить правильные экспериментальные значения корреляционной энергии. В то же время значение постоянной в формуле (9.71) из теории Бома и Пайнса приводит к правильным величинам когезионной энергии. Следует, конечно, подчеркнуть, что нам мало что известно¹⁾ о членах $O(r_s)$, кроме того, что они стремятся к нулю при очень малых r_s (приближение Гелл-Манна и Бракнера пригодно только в пределе очень малых r_s), так что всякие рассуждения в отношении пригодности или непригодности формулы Гелл-Манна и Бракнера при реальных металлических плотностях довольно шаткие. Члены, пропорциональные r_s , опущены в формуле (9.71) из теории Бома и Пайнса: они действительно малы при реальных металлических плотностях.

Мы заключаем, что, хотя формула Гелл-Манна и Бракнера, несомненно, правильна в пределе высоких плотностей электронов (возможно, до плотностей $r_s = 1$), формула Бома и Пайнса (9.71) [или (9.69)], очевидно, по чисто случайным причинам оказывается более правильной при реальных металлических плот-

¹⁾ См *Du Bois D.*, *Ann Phys*, 7, 174 (1959), в этой работе обсуждаются некоторые члены $O(r_s)$.

ностях. Далее, ни одна из этих формул не верна при малых плотностях электронов, т. е. в случае, когда кинетическая энергия электронов пренебрежимо мала по сравнению с потенциальной энергией и электроны стремятся образовать устойчивую решетку (см. ВМ, стр. 271).

Как упоминалось выше, в теории Гелл-Манна и Бракнера имеется одна трудность, которая связана с вопросом о сходимости ряда (9.54). Согласно критерию (9.55), исследуемый бесконечный ряд расходится при очень малых значениях k , которые (как мы видели) наиболее важны для нас. И вместе с тем Гелл-Манн и Бракнер в своей теории *предположили*, что логарифмическая формула для суммы этого ряда верна при *всех* значениях k и что она дает верный результат для корреляционной энергии свободного электронного газа. В этом отношении теория Гелл-Манна и Бракнера математически не строга. Результаты ее должны подтверждаться другими более совершенными теориями, например теорией Савады¹⁾, в которой с самого начала исходный гамильтониан видоизменяется таким образом, что из него отбрасываются все операторные слагаемые²⁾, которые не соответствуют кольцевым диаграммам. Теорию Гелл-Манна и Бракнера мы должны рассматривать как совершенно правильную теорию в пределе высоких электронных плотностей.

¹⁾ Sawada K, Phys. Rev., 106, 372 (1957); Sawada K., Brueckner K., Fukuda N., Brout R., Phys. Rev., 108, 507 (1957).

²⁾ Оправдать законность отбрасывания этих операторных слагаемых столь же (а может быть, еще более) трудно, как и разрешить вопрос о расходящемся ряде в теории Гелл-Манна и Бракнера.— *Прим. перев.*

ФУНКЦИИ ГРИНА
ДЛЯ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО УРАВНЕНИЯ
ШРЕДИНГЕРА

§ 1. Невременное уравнение Шредингера

Функции Грина в настоящее время очень широко используются в квантовой теории твердого тела и в квантовой теории многочастичных систем вообще. Данная глава является вводной к следующей главе, в которой излагается теория функций Грина для многоэлектронных систем; ниже мы займемся простой задачей построения решений одноэлектронного уравнения Шредингера с помощью функций Грина.

Рассмотрим электрон, движущийся в электростатическом поле; пусть потенциальная энергия электрона в этом поле, когда он находится в точке \mathbf{r} , равна $V(\mathbf{r})$. Невременное уравнение Шредингера тогда имеет вид ($\hbar = 1$)

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}); \quad (10.1)$$

это уравнение мы можем записать также в следующем виде:

$$(H_0 - \varepsilon) \psi(\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (10.2)$$

причем здесь

$$H_0 = -\frac{1}{2m} \nabla^2. \quad (10.3)$$

Поскольку мы интересуемся главным образом приложениями излагаемой в этой книге теории фейнмановских диаграмм к теории металлов, то можем использовать периодические граничные условия, т. е. потребовать, чтобы волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ на поверхности куба со стороной, равной L , и объемом $\Omega = L^3$ была периодической.

Согласно приложению IV, решение дифференциального уравнения (10.2) можно свести к решению следующего интегрального уравнения:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (10.4)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$ — функция Грина нашей задачи; она является решением неоднородного уравнения:

$$(H_0 - \varepsilon) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (10.5)$$

и удовлетворяет тем же периодическим граничным условиям, что и функция $\psi(\mathbf{r})$. Интеграл в (10.4) берется по объему Ω .

Непосредственно легко проверить, что функция (10.4) является решением уравнения (10.2); для этого достаточно подставить (10.4) в (10.2) и воспользоваться (10.5):

$$\begin{aligned} (H_0 - \varepsilon)\psi(\mathbf{r}) &= (H_0 - \varepsilon) \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \int (H_0 - \varepsilon) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= - \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= -V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (10.6)$$

Предположим теперь, что функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — собственные функции, а $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — соответствующие собственные значения уравнения (10.2) с правой частью, равной нулю:

$$(H_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0; \quad (10.7)$$

пусть функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяют периодическим граничным условиям. Согласно элементарной теории свободного электронного газа, изложенной в § 4 гл. 3, для нормированных собственных функций $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеем

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}); \quad (10.8)$$

соответствующие собственные значения равны

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m. \quad (10.9)$$

Здесь волновой вектор \mathbf{k} принимает дискретные значения

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2 + n_3 \mathbf{e}_3), \quad (10.10)$$

$\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ — единичные векторы, направленные вдоль ребер куба, а n_1, n_2, n_3 — положительные, отрицательные или равные нулю целые числа.

Функцию Грина можно выразить через функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (10.11)$$

[см. формулу (IV.10) из приложения IV]. В справедливости (10.11) легко убедиться, если подставить (10.11) непосредственно в (10.5):

$$\begin{aligned} (H_0 - \varepsilon)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} (H_0 - \varepsilon)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); \end{aligned} \quad (10.12)$$

в последнем равенстве надо воспользоваться условием полноты собственных функций $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ [см. (1.15)].

Подставляя (10.8) в (10.11), сразу приходим к следующей формуле для функции Грина:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (10.13)$$

Предполагая, что собственные значения $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ образуют квазинепрерывный спектр, можно перейти от суммы к интегралу, используя обычный рецепт

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{\Omega}{8\pi^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (10.14)$$

Тогда из (10.13) получим

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k}, \quad (10.15)$$

где интеграл берется по всему \mathbf{k} -пространству.

Заметим, что подынтегральное выражение в интеграле (10.15) зависит только от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, т. е. можно считать, что

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \varepsilon). \quad (10.16)$$

Таким образом, ради простоты можно исследовать функцию $G(\mathbf{r}; \varepsilon)$, удовлетворяющую уравнению

$$(H_0 - \varepsilon) G(\mathbf{r}; \varepsilon) = -\delta(\mathbf{r}). \quad (10.17)$$

Угол между \mathbf{k} и \mathbf{r} обозначим θ ; проводя интегрирование в сферических координатах, имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}; \varepsilon) &= \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\exp (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} k^2 dk \int_{-1}^1 \frac{\exp (ikr \cos \theta)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} d(\cos \theta) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{\infty} \frac{\sin kr}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} k dk = \\ &= -\frac{1}{2\pi^2 r} \frac{d}{dr} \int_0^{\infty} \frac{\cos kr}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} dk = \\ &= -\frac{1}{4\pi^2 r} \frac{d}{dr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp (ikr)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} dk. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Здесь ϵ_k — четная функция от k . Положим $\epsilon = k'^2/2m$, тогда из (10.18) получим

$$G(\mathbf{r}; \epsilon) = -\frac{m}{2\pi^2 r} \frac{d}{dr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ikr)}{k'^2 - k^2} dk. \quad (10.19)$$

Интеграл в (10.19), к сожалению, расходится из-за того, что подинтегральное выражение обращается в бесконечность при $k = \pm k'$. Эту трудность, однако, можно обойти, заменяя расходящийся интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ikr)}{\epsilon - \epsilon_k} dk \quad (10.20)$$

следующим сходящимся интегралом:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ikr)}{\epsilon - \epsilon_k + i\eta} dk, \quad (10.21)$$

где η — малое положительное число. Интеграл (10.21) не расходится, так как его подинтегральное выражение не обращается в бесконечность; вместе с тем при $\eta \rightarrow 0$ интеграл (10.21) превращается в интеграл (10.20). Следовательно, наша задача теперь состоит в вычислении функции

$$G(\mathbf{r}; \epsilon + i\eta) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{\epsilon - \epsilon_k + i\eta} d\mathbf{k}, \quad (10.22)$$

являющейся решением уравнения

$$(H_0 - \epsilon - i\eta)G(\mathbf{r}; \epsilon + i\eta) = -\delta(\mathbf{r}), \quad (10.23)$$

причем мы должны после вычислений положить $\eta \rightarrow 0$.

Интеграл (10.21) удобно представить в виде

$$2m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ikr)}{k'^2 - k^2 + 2i\eta'k'} dk, \quad (10.24)$$

где $\eta' = m\eta/k'$ и $k' > 0$. Интеграл (10.24) проще всего вычислить, используя метод контурного интегрирования. Надо рассмотреть комплексную плоскость k и выбрать контур следующим образом. Он должен включать отрезок действительной оси от $-R$ до R и полукруг радиусом R , расположенный в верхней полуплоскости и опирающийся на отрезок от $-R$ до R (см. фиг. 10.1). Предположим, что $R \rightarrow \infty$. Далее воспользуемся приближенным равенством

$$k'^2 - k^2 + 2i\eta'k' \approx (k' - k + i\eta')(k' + k + i\eta'),$$

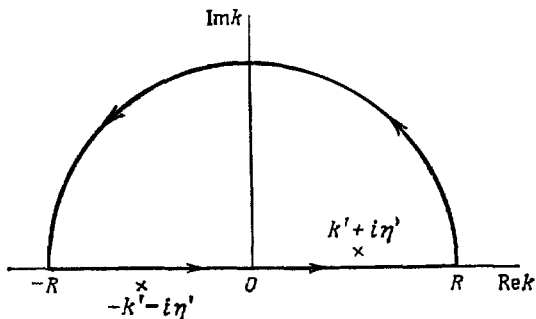
которое верно с точностью до слагаемого $-\eta'^2$ (η' малое). Таким образом, подынтегральное выражение в интеграле (10.24) при $k = k' + i\eta'$ и при $k = -k' - i\eta'$ имеет простые полюса; из этих двух полюсов только первый лежит внутри рассматриваемого контура (фиг. 10.1). Подынтегральное выражение в интеграле (10.24) можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{k + k' + i\eta'} - \frac{1}{k - k' - i\eta'} \right) \frac{\exp(ikr)}{k' + i\eta'}, \quad (10.25)$$

причем для функции (10.25) вычет (см. приложение IV) в точке $k = k' + i\eta'$ равен

$$-\frac{\exp[i(k' + i\eta')r]}{2(k' + i\eta')}. \quad (10.26)$$

Вклад в контурный интеграл от полукруга радиусом R обращается в нуль при $R \rightarrow \infty$, что легко видеть, сделав замену



Фиг. 10.1.

$k = Re^{i\theta}$ переменной интегрирования. Следовательно, интеграл в (10.24) равен произведению $2\pi i$ на вычет (10.26). Используя это значение интеграла, согласно (10.19) имеем

$$\begin{aligned} G(r; \varepsilon + i\eta) &= -\frac{m}{2\pi^2 r} \frac{d}{dr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ikr)}{k'^2 - k^2 + 2i\eta'k'} dk = \\ &= \frac{m}{2\pi^2 r} \frac{d}{dr} \left\{ \frac{\pi i \exp[i(k' + i\eta')r]}{k' + i\eta'} \right\} = \\ &= -\frac{m}{2\pi} \frac{\exp[i(k' + i\eta')r]}{r}. \end{aligned} \quad (10.27)$$

Переходя в (10.27) к пределу $\eta \rightarrow 0$ (т. е. к пределу $\eta' \rightarrow 0$), получаем

$$G(r; \varepsilon) = -\frac{m \exp(ik'r)}{2\pi r} \quad (10.28)$$

и, следовательно,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = -\frac{m \exp(ik'|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (10.29)$$

Оправданием описанной довольно формальной процедуры введения малого η , которая используется в теории функций Грина, служит то, что функция $G(\mathbf{r}; \varepsilon)$, определяемая (10.28), действительно является решением уравнения (10.17), как в этом легко убедиться. При $r \neq 0$ имеем

$$\nabla^2 G = \frac{d^2 G}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dG}{dr} = -k'^2 G, \quad (10.30)$$

откуда

$$(H_0 - \varepsilon) G = -\frac{1}{2m} (\nabla^2 + k'^2) G = 0. \quad (10.31)$$

δ -функция, появляющаяся в правой части (10.17), возникает оттого, что функция $G(\mathbf{r}; \varepsilon)$ обращается в бесконечность при $r = 0$. Для того чтобы понять смысл δ -функции, проинтегрируем левую часть уравнения (10.17) по малому шару радиусом ρ с центром в точке $r = 0$. Внутри этого шара можно положить $\exp(ik'r) = 1$. Далее, пользуясь теоремой Гаусса, можно провести следующие простые преобразования:

$$\begin{aligned} \int (H_0 - \varepsilon) G d\mathbf{r} &= \frac{1}{4\pi} \int (\nabla^2 + k'^2) \frac{1}{r} d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \cdot d\mathbf{S} + \frac{k'^2}{4\pi} \int \frac{d\mathbf{r}}{r} = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S} + k'^2 \int_0^\rho r dr = \\ &= -\frac{1}{4\pi\rho^2} (4\pi\rho^2) + \frac{1}{2} k'^2 \rho^2 = \\ &= -1 = - \int \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (10.32)$$

где мы положили, что $\rho \rightarrow 0$.

Приведенное рассуждение, несомненно, оправдывает описанную процедуру построения функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$ [см. (10.29)], но все же имеется небольшая трудность, так как функция (10.29) не удовлетворяет тем же периодическим граничным условиям, каким удовлетворяют функции (10.13). Так получилось потому, что мы заменили в (10.13) сумму интегралом, что можно было сделать лишь в пределе бесконечно большого L . Очевидно, когда L очень большое, функция $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon)$, определяемая (10.29),

действительно приближенно удовлетворяет периодическим граничным условиям (если только r' и r не находятся слишком близко к поверхности куба), так как она практически равна нулю на поверхности куба.

Функция Грина $G(\mathbf{r}; \varepsilon)$ [см. (10.28)] не единственная функция Грина для нашей задачи; данную функцию иногда обозначают $G_+(\mathbf{r}; \varepsilon)$, так как она строится с помощью введения положительного числа η . Если считать число η отрицательным, то важным оказывается полюс $k = -k' - i\eta'$, и, таким образом, можно построить функцию, комплексно сопряженную $G_+(\mathbf{r}; \varepsilon)$, которую обозначают $G_-(\mathbf{r}; \varepsilon)$. Обе функции Грина используются в теории потенциального рассеяния, т. е. в задаче рассеяния свободной частицы на центральном потенциальном поле, когда функции Грина G_+ и G_- удовлетворяют граничным условиям расходящихся и сходящихся волн соответственно. В теории потенциального рассеяния используются и другие граничные условия, но мы не станем дальше обсуждать этот вопрос. Наша задача состоит в том, чтобы изучить функции Грина для простой одноэлектронной системы и оправдать формальную процедуру введения числа $i\eta$ (которое потом приравняется нулю). Данную процедуру мы будем использовать в этой главе и в гл. 11.

Следует отметить, что интегральное уравнение (10.4) дает только одно *специальное* решение дифференциального уравнения (10.2). Чтобы построить общее решение, необходимо добавить к найденному решению произвольное решение однородного уравнения (10.7), т. е. собственную функцию $\psi_{k'}(\mathbf{r})$, соответствующую собственному значению $\varepsilon_{k'} = k'^2/2m$ [предполагается, что $\varepsilon_{k'}$ принадлежит квазинепрерывному спектру собственных значений уравнения (10.7)]. Таким образом, приходим вместо (10.4) к интегральному уравнению

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{k'}(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (10.33)$$

Уравнение (10.33) легко решить итерациями. В нулевом приближении нужно просто отбросить интегральное слагаемое и положить $\psi(\mathbf{r}) = \psi_{k'}(\mathbf{r})$. Подставляя функцию нулевого приближения в подинтегральное выражение в (10.33), в первом приближении имеем

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \psi_{k'}(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) V(\mathbf{r}') \psi_{k'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (10.34)$$

Второе приближение тоже легко получить, если подставить функцию первого приближения в подинтегральное выражение (10.33), и т. д. В теории рассеяния построенное первое приближение называют *борновским приближением*.

§ 2. Энергетическая плотность состояний

Для многоэлектронных систем, рассматриваемых в теории металлов, для которых одноэлектронные уровни энергии образуют квазинепрерывный спектр, большое значение имеет функция энергетической плотности состояний, обозначаемая $\mathcal{N}(\epsilon)$. Можно дать следующее формальное определение функции $\mathcal{N}(\epsilon)$: $\mathcal{N}(\epsilon)d\epsilon$ — это число (орбитальных) одноэлектронных состояний, энергии которых лежат в пределах от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, где $d\epsilon$ мало, но в то же время и достаточно велико, чтобы этот интервал содержал большое число уровней. Таким образом, если $\nu(\epsilon)$ равно полному числу состояний, имеющих энергии, меньшие ϵ , то имеем

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{d\nu}{d\epsilon}. \quad (10.35)$$

Энергетическую плотность одноэлектронных состояний можно выразить непосредственно через функцию Грина. Однако, прежде чем заняться выводом соответствующих формул, формально определим более общие функции Грина для произвольной одноэлектронной системы. Функции Грина, которые мы рассматривали до сих пор, будем называть *свободными функциями Грина*.

Невременное уравнение Шредингера для произвольной одноэлектронной системы можно представить в виде

$$(H - \epsilon)\psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.36)$$

причем имеются в виду определенные граничные условия, наложенные на функции $\psi(\mathbf{r})$. Собственные функции и соответствующие собственные значения уравнения (10.36) обозначим через ψ_n и ϵ_n , так что

$$(H - \epsilon_n)\psi_n(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.37)$$

Предположим, что функции $\psi_n(\mathbf{r})$ образуют полную ортонормированную систему функций, т. е. удовлетворяют следующим условиям ортонормировки:

$$\int \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{nm}. \quad (10.38)$$

Здесь интеграл берется по объему Ω (возможно, по всему пространству); на границах объема Ω наложены периодические граничные условия.

Формально *определим* функцию Грина рассматриваемой одноэлектронной системы как такое решение уравнения

$$(H - \epsilon - i\eta)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (10.39)$$

которое удовлетворяет тем же граничным условиям, что и решения уравнения (10.36); в (10.39) η — малое положительное число, которое в конце выкладок нужно положить равным нулю. Из (10.39) имеем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) = \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.40)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} (H - \varepsilon - i\eta) \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} &= \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} (H - \varepsilon - i\eta) \psi_n(\mathbf{r}) = \\ &= - \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (10.41)$$

Из (10.38) и (10.40) следует

$$\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{r} = \sum_n \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.42)$$

Воспользуемся теперь тем, что энергетические уровни образуют квазинепрерывный спектр с энергетической плотностью состояний $\mathcal{N}(\varepsilon)$; сумму в правой части (10.42) можно тогда приближенно заменить интегралом, причем вместо (10.42) получим

$$\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{r} = \int \frac{\mathcal{N}(\varepsilon_n) d\varepsilon_n}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.43)$$

Пользуясь формулой (III. 10) из приложения III, находим

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{r} = \mathcal{P} \int \frac{\mathcal{N}(\varepsilon_n) d\varepsilon_n}{\varepsilon - \varepsilon_n} - i\pi \mathcal{N}(\varepsilon). \quad (10.44)$$

Здесь \mathcal{P} означает, что интеграл берется в смысле главного значения Коши.

Из (10.44) и (10.43) получаем

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{r} = -\pi \mathcal{N}(\varepsilon). \quad (10.45)$$

Если входящий в (10.45) интеграл сходится, то предельный переход $\eta \rightarrow 0$ проводится тривиально и мы имеем

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon) d\mathbf{r}. \quad (10.46)$$

Формулу (10.46) просто проверить, рассматривая систему свободных электронов. Тогда в (10.36) надо H заменить на H_0 . Кроме того, согласно формуле (10.29), имеем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = -\frac{m \exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (10.47)$$

причем $\epsilon = k^2/2m$ и, следовательно,

$$\text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = -\frac{m \sin(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (10.48)$$

Полагая в (10.48) $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$, получаем

$$\text{Im } G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) = -\frac{mk}{2\pi}. \quad (10.49)$$

Подставляя (10.49) в (10.46), имеем

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{mk}{2\pi^2} \int d\mathbf{r} = \frac{m\Omega k}{2\pi^2} = \frac{\Omega}{4\pi^2} (2m)^{1/2} \epsilon^{1/2}; \quad (10.50)$$

это действительно верная формула, как в этом легко убедиться¹⁾.

§ 3. Фурье-образ функции Грина свободного электрона

Уравнение Шредингера для свободного электрона имеет вид

$$(H_0 - \epsilon) \psi(\mathbf{r}) = 0; \quad (10.51)$$

мы предполагаем, что функции $\psi(\mathbf{r})$ удовлетворяют периодическим граничным условиям на поверхности большого куба с величиной ребра L и объемом Ω . Как это разъяснялось в § 1 гл. 10, можно рассматривать редуцированную функцию Грина, определяемую как решение уравнения

$$(H_0 - \epsilon - i\eta) G(\mathbf{r}; \epsilon + i\eta) = -\delta(\mathbf{r}) \quad (10.52)$$

или вычисляемую по формуле

$$G(\mathbf{r}, \epsilon + i\eta) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{\epsilon - \epsilon_k + i\eta} d\mathbf{k} \quad (10.53)$$

[Это в точности формулы (10.22) и (10.23); в (10.53) $\epsilon_k = k^2/2m$]. Полную функцию Грина, т. е. функцию $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta)$, можно получить из функции Грина $G(\mathbf{r}; \epsilon + i\eta)$, определяемой (10.53), если заменить в последней \mathbf{r} на $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

¹⁾ Действительно, согласно (10.10), в \mathbf{k} -пространстве собственным функциям $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ соответствуют такие векторы \mathbf{k} , которые расположены в узлах простой кубической решетки с элементарной ячейкой, равной $(2\pi)^3/\Omega$. В шаровой слой от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ [радиусом от k до $k + dk$, где $dk = (m/\hbar^2 k) d\epsilon$, так как $d\epsilon = d(\hbar^2 k^2/2m) = (\hbar^2 k/m) dk$] попадает, таким образом, следующее число (орбитальных) одноэлектронных состояний:

$$\mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/\Omega} = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{mk}{\hbar^2} d\epsilon.$$

Таким образом,

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2};$$

это в точности формула (10.50) (если положить $\hbar = 1$). — *Прим. перев.*

Фурье-образ (см. приложение V) функции $G(\mathbf{r}; \varepsilon + i\eta)$ определяется следующим образом ¹⁾:

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon + i\eta) = \int G(\mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (10.54)$$

так что

$$G(\mathbf{r}; \varepsilon + i\eta) = \frac{1}{8\pi^3} \int G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}. \quad (10.55)$$

Сравнивая (10.55) и (10.53), получаем

$$G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta}. \quad (10.56)$$

Таким образом, имеем

$$\sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta}. \quad (10.57)$$

Заменяя в (10.57) обе суммы интегралами, находим

$$\frac{\Omega}{8\pi^3} \int G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{k} = \int \frac{\mathcal{N}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta}. \quad (10.58)$$

При преобразовании левой части мы учли, что плотность квазинепрерывных состояний в \mathbf{k} -пространстве равна $\Omega/8\pi^3$. В правой части (10.57) мы заменили суммирование интегрированием по $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, воспользовавшись определением энергетической плотности состояний. Переходя в (10.58) к пределу $\eta \rightarrow 0$, получаем аналогичную (10.45) формулу

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = -\frac{\Omega}{8\pi^4} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) d\mathbf{k}. \quad (10.59)$$

Очевидно, что здесь [так как $G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta)$ дается (10.56)] нельзя положить $\eta = 0$ непосредственно в подынтегральном выражении, в противном случае получается действительный интеграл, и к тому же расходящийся. Хотя в этом параграфе мы обсуждали только специальный случай одного свободного электрона (конечно, использование для свободного электрона функции $\mathcal{N}(\varepsilon)$ совершенно излишне), в следующем параграфе мы покажем, что выведенные в этом параграфе формулы применимы в более сложных случаях. Цель настоящего параграфа состояла в том, чтобы подготовить читателя к последующему изложению.

¹⁾ Стало традиционным пользоваться одной буквой для обозначения самой функции Грина и ее фурье-образа (правда, при этом всегда выписываются аргументы); и ту и другую функции просто называют «функцией Грина».

Отметим, что в данной книге все интегралы по \mathbf{r} берутся по области, на границах которой наложены граничные условия (в частности, по кубу со стороной L). При преобразовании Фурье [см. формулу (V.8) из приложения VI], однако, мы должны интеграл брать по всему пространству. Можно надеяться, что, когда L велико, возникающие при этом ошибки малы.

§ 4. Энергетическая плотность состояний для одноэлектронной системы, подверженной малому возмущению

Немного обобщая теорию предыдущих параграфов данной главы, рассчитаем теперь энергетическую плотность состояний $\mathcal{N}(\epsilon)$ для системы, на которую наложено малое возмущение, предположив, что ее собственные значения образуют квазинепрерывный спектр¹⁾. При этом хорошо иметь в виду систему: электрон, движущийся в почти периодическом поле (оно имеется, скажем, в разбавленном твердом металлическом растворе, где периодическое поле металла возмущается растворенными в нем в небольшой концентрации ионами). В развиваемой в данном параграфе теории мы постоянно будем мысленно представлять себе именно этот случай возмущенного периодического поля. Разумеется, на самом деле мы не делаем никаких предположений о природе возмущения.

Рассмотрим сначала невозмущенную систему; пусть H — гамильтониан электрона, движущегося в невозмущенном периодическом поле. Собственные функции $u_k(\mathbf{r})$ и собственные энергии ϵ_k этого гамильтониана (блеховские волны), удовлетворяющие обычным периодическим граничным условиям, обозначим через $u_k(\mathbf{r})$ и ϵ_k соответственно, где \mathbf{k} — волновой вектор. Таким образом, имеем

$$(H - \epsilon_k) u_k = 0. \quad (10.60)$$

Построим функцию Грина $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta)$ для данной невозмущенной системы. Она является решением уравнения

$$(H - \epsilon - i\eta) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (10.61)$$

Аналогично (10.40), для этой функции Грина имеем формулу

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta) = \sum_k \frac{u_k^*(\mathbf{r}') u_k(\mathbf{r})}{\epsilon - \epsilon_k + i\eta}. \quad (10.62)$$

Функцию Грина G_0 удобно разложить по функциям $u_k(\mathbf{r})$, используя следующую формулу для коэффициентов разложения:

$$G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}; \epsilon + i\eta) = \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon + i\eta) u_l^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (10.63)$$

¹⁾ Изложение этого параграфа основано на работах Эдвардса; см. его основную работу: *Edwards S.*, *Phil. Mag.*, **3**, 1020 (1958). Джонс приложил результаты Эдвардса к теории разбавленных твердых растворов; см. *Jones H.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A285**, 461 (1965); *Proc. Roy. Soc.*, **A294**, 405 (1966). Наше изложение близко следует работам Джонса.

Разложение по функциям $u_k(\mathbf{r})$ можно рассматривать как обобщение изложенного в предыдущем параграфе; однако там брались не функции $u_k(\mathbf{r})$, а функции свободных электронов (так как в § 3 гл. 10 $H = H_0$); таким образом, функцию $G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}; \varepsilon + i\eta)$, определяемую (10.63), можно рассматривать как аналог фурье-образа функции $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta)$.

Используя (10.62) и условие ортонормировки для функций u_k

$$\int u_k^* u_l d\mathbf{r} = \delta_{kl}, \quad (10.64)$$

легко получить

$$G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}; \varepsilon + i\eta) = \sum_k \frac{\delta_{lk} \delta_{km}}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta}. \quad (10.65)$$

Согласно (10.65), функция $G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}; \varepsilon + i\eta)$ отлична от нуля только при $\mathbf{l} = \mathbf{m}$; тогда сумма в (10.65) сводится к одному слагаемому $\mathbf{k} = \mathbf{l} = \mathbf{m}$, так что получаем

$$G_0(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta}. \quad (10.66)$$

Эту функцию мы будем обозначать просто $G_0(\mathbf{k})$; формула (10.66) по виду в точности совпадает с формулой (10.56), однако теперь ε_k не являются уровнями свободного электрона в объеме Ω .

Проведя рассуждения, совершенно аналогичные изложенным в § 3 данной главы, для плотности состояний $\mathcal{N}_0(\varepsilon)$ можно получить формулу

$$\mathcal{N}_0(\varepsilon) = -\frac{\Omega}{8\pi^4} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int G_0(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (10.67)$$

Рассмотрим теперь *возмущенную* систему, и пусть $V(\mathbf{r})$ означает потенциальную энергию возмущения. Предположим, что можно использовать те же периодические граничные условия, что и выше. Однако в общем случае (когда $V(\mathbf{r})$ непериодично) собственные функции нашей задачи не будут блоховскими функциями. Обозначив эти собственные функции через ψ_n , а соответствующие им собственные энергии через ε_n , имеем

$$(H + V - \varepsilon_n) \psi_n = 0. \quad (10.68)$$

Функция Грина является решением уравнения

$$(H + V - \varepsilon - i\eta) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (10.69)$$

из которого получаем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) = \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}, \quad (10.70)$$

предполагая, что функции ψ_n ортонормированы.

Используя функции u_k для преобразования функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta)$, определяемой (10.70) [ср. (10.63) для G_0], получаем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{m}; \varepsilon + i\eta) &= \int \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) u_l^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_n \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} \int \psi_n(\mathbf{r}) u_l^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \psi_n^*(\mathbf{r}') u_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_n \frac{a_n^*(\mathbf{l}) a_n(\mathbf{m})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}, \end{aligned} \quad (10.71)$$

где

$$a_n(\mathbf{m}) = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (10.72)$$

В частности, из (10.71) следует

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \varepsilon + i\eta) = \sum_n \frac{|a_n(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.73)$$

Функцию (10.73) будем называть просто $G(\mathbf{k})$. Таким образом, имеем

$$\sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{|a_n(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.74)$$

Легко видеть, что

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} |a_n(\mathbf{k})|^2 &= \sum_{\mathbf{k}} \int \psi_n(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \psi_n^*(\mathbf{r}') u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \int \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \psi_n^*(\mathbf{r}') \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \int \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \psi_n^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1; \end{aligned} \quad (10.75)$$

при выводе формулы (10.75) нужно воспользоваться условием полноты функции $u_{\mathbf{k}}$. Подставляя (10.75) в (10.74), имеем

$$\sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}) = \sum_n \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta}. \quad (10.76)$$

Если в (10.76) заменить сумму интегралом, то, рассуждая, как при выводе (10.67), для энергетической плотности состояний $\mathcal{N}(\varepsilon)$ возмущенной системы можно получить

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = -\frac{\Omega}{8\pi^4} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int G(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (10.77)$$

При этом предполагается, что возмущенные энергетические уровни ε_n , как и невозмущенные, образуют квазинепрерывный спектр.

Функция $G(\mathbf{k})$, входящая в (10.77), зависит от возмущенных и невозмущенных собственных функций и от возмущенных собственных энергий. Покажем, что функцию $G(\mathbf{k})$ можно выразить через функцию $G_0(\mathbf{k})$, что позволит представить энергетическую плотность состояний $\mathcal{N}(\varepsilon)$ через невозмущенные собственные функции и собственные энергии.

Используя обозначение $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ для функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta)$, отметим прежде всего, что она удовлетворяет интегральному уравнению

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1. \quad (10.78)$$

Чтобы убедиться в этом, подействуем на правую и левую части (10.78) оператором $H - \varepsilon - i\eta$ и используем (10.61) и (10.69); тогда в левой части (10.78) имеем

$$-\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

а в правой части —

$$\begin{aligned} -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 = \\ = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - V(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (10.79)$$

Решая уравнение (10.78) итерациями, т. е. повторно подставляя вместо G в правой части (10.78) само это уравнение (10.78), имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 + \\ + \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \end{aligned} \quad (10.80)$$

Функцию $G(\mathbf{k})$, или точнее $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}; \varepsilon + i\eta)$, получим из функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, умножая последнюю на $u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')$ и интегрируя по \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Используя (10.63), из (10.80) находим

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}) = G_0(\mathbf{k}) + \int \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_1 + \\ + \int \int \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') \times \\ \times u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \dots \end{aligned} \quad (10.81)$$

Согласно (10.62) и (10.64), второе слагаемое в правой части (10.81) можно преобразовать так:

$$\begin{aligned} \iiint \sum_i \frac{u_i^*(r_1) u_i(r)}{\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta} V(r_1) \sum_m \frac{u_m^*(r') u_m(r_1)}{\varepsilon - \varepsilon_m + i\eta} u_k^*(r) u_k(r') dr dr' dr_1 = \\ = \int \frac{u_k^*(r_1) V(r_1) u_k(r_1)}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)^2} dr_1 = [G_0(k)]^2 V_{kk}; \end{aligned} \quad (10.82)$$

здесь мы пользуемся удобным сокращенным обозначением

$$V_{kl} = \int u_k^*(r) V(r) u_l(r) dr. \quad (10.83)$$

Аналогично можно преобразовать третье слагаемое в правой части (10.81):

$$\begin{aligned} [G_0(k)]^2 \int \int u_k^*(r_1) V(r_1) G_0(r_1, r_2) V(r_2) u_k(r_2) dr_1 dr_2 = \\ = [G_0(k)]^2 \int \int u_k^*(r_1) V(r_1) \sum_i \frac{u_i^*(r_2) u_i(r_1)}{\varepsilon - \varepsilon_i + i\eta} V(r_2) u_k(r_2) dr_1 dr_2 = \\ = [G_0(k)]^2 \sum_i G_0(i) \int u_k^*(r_1) V(r_1) u_i(r_1) dr_1 \times \\ \times \int u_i^*(r_2) V(r_2) u_k(r_2) dr_2 = [G_0(k)]^2 \sum_i G_0(i) V_{ki} V_{ik}. \end{aligned} \quad (10.84)$$

Нетрудно показать, что следующее слагаемое, не выписанное в правой части (10.81), можно записать в виде

$$[G_0(k)]^2 \sum_l \sum_m G_0(l) G_0(m) V_{kl} V_{lm} V_{mk}. \quad (10.85)$$

Общая структура членов более высокого порядка теперь очевидна. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} G(k) = G_0(k) \left[1 + G_0(k) V_{kk} + G_0(k) \sum_l G_0(l) V_{kl} V_{lk} + \right. \\ \left. + G_0(k) \sum_l \sum_m G_0(l) G_0(m) V_{kl} V_{lm} V_{mk} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (10.86)$$

С помощью (10.86) функцию $G(k)$ можно выразить через невозмущенную функцию Грина $G_0(k)$ и матричные элементы взаимодействия V , берущиеся по невозмущенным собственным функциям.

Если (10.86) подставить в (10.77), то получится бесконечный ряд для энергетической плотности состояний $\mathcal{N}(\varepsilon)$ возмущенной системы. Используя данный ряд, в принципе можно вычис-

лить $\mathcal{N}(\varepsilon)$, пользуясь невозмущенными собственными функциями и собственными энергиями. Очевидно, так мы строили просто разложение теории возмущений, и, когда возмущение V действительно мало (т. е. малы его матричные элементы V_{kl}), можно надеяться с помощью этой теории получить верный результат для $\mathcal{N}(\varepsilon)$, если ограничиться несколькими первыми членами в разложении¹⁾.

Обсуждение приложений этих формул, например, к теории разбавленных твердых металлических растворов выходит за рамки данной книги; выкладки оказываются сложными и громоздкими, а результаты не имеющими непосредственного отношения к теме. Ниже мы остановимся на обсуждении двух довольно тривиальных, но поучительных примеров, для которых не требуется больших вычислений.

Пример 1. Предположим, что $V(\mathbf{r})$ не зависит от \mathbf{r}

$$V_{kl} = V\delta_{kl}. \quad (10.87)$$

Тогда, согласно (10.86), имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}) &= G_0(\mathbf{k}) \{1 + G_0(\mathbf{k})V + [G_0(\mathbf{k})V]^2 + \dots\} = \\ &= \frac{G_0(\mathbf{k})}{1 - G_0(\mathbf{k})V} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta} \left(1 - \frac{V}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta}\right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k - V + i\eta}, \end{aligned} \quad (10.88)$$

т. е. получаем в точности формулу для $G_0(\mathbf{k})$, только вместо ε в ней стоит $\varepsilon - V$. Из (10.67) и (10.77) сразу имеем

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \mathcal{N}(\varepsilon - V). \quad (10.89)$$

Формула (10.89), очевидно, правильная, так как ясно, что в разбираемом примере каждый энергетический уровень невозмущенной системы просто сдвигается вверх на величину V .

Пример 2. Предположим, что $V(\mathbf{r})$ зависит от \mathbf{r} , но эта зависимость слабая, т. е. недиагональными матричными элементами возмущения можно пренебречь; другими словами, предположим, что

$$V_{kl} = V_{kk}\delta_{kl}. \quad (10.90)$$

¹⁾ Брайлсфорд [см. Brailsford A D, Proc. Roy. Soc., A292, 433 (1966)] подчеркивает, что при обрывании разложения (10.86) на членах любого данного порядка по V получаются результаты, идентичные с теми, которые дает обычная теория возмущений с точностью до членов того же самого порядка. Иногда использовать теорию возмущений оказывается удобнее, чем метод функций Грина. В данной главе, однако, мы просто излагаем технику функций Грина и не будем интересоваться преимуществами или недостатками использования той или иной теории в практически встречающихся случаях.

Используя подобные (10.88) преобразования, легко показать, что

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k}\mathbf{k}} + i\eta}. \quad (10.91)$$

Если $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}}$ действительно зависит от \mathbf{k} , то кривая плотности состояний $\mathcal{N}(\varepsilon)$ возмущенной системы, вообще говоря, будет иметь форму, отличную от формы кривой невозмущенной системы. Однако если собственные функции невозмущенной системы будут функциями свободных электронов или функциями Вигнера — Зейца вида

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u(\mathbf{r}), \quad (10.92)$$

где $u(\mathbf{r})$ не зависит от \mathbf{k} , то получим

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}} = \int u_{\mathbf{k}}^* V u_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = \int V |u_{\mathbf{k}}|^2 d\mathbf{r} = v, \quad (10.93)$$

т. е. v одинаковое для всех \mathbf{k} . Следовательно, как в примере 1, имеем

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \mathcal{N}_0(\varepsilon - v). \quad (10.94)$$

В теории металлических сплавов разбираемый случай известен под названием *модели жесткой зоны*. В случае применимости этой модели форма кривой энергетической плотности состояний не меняется при наложении на систему возмущения. Как видим, к полученному результату приводит также и элементарная теория.

§ 5. Операторные функции Грина

В теории, подобной изложенной в предыдущем параграфе, иногда удобно пользоваться так называемыми *операторными функциями Грина*¹⁾; они определяются так:

$$G_0 = \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta}, \quad (10.95)$$

$$G = \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta}. \quad (10.96)$$

¹⁾ Операторные функции Грина связаны с *резольвентным оператором*. Резольвентным оператором гамильтониана H называют оператор $(z - H)^{-1}$ или этот же оператор со знаком минус, где z — комплексная переменная. В своей работе Гугенгольд [Hugenholtz *N*, Physica, 23, 481 (1957)] использовал резольвентные операторы. Эта его работа посвящена построению диаграммной техники и анализу членов ряда теории возмущений для квантовых многочастичных систем. Диаграммная техника Гугенгольда аналогична диаграммной технике Голдстоуна, излагаемой в данной книге.

Покажем, что функции $G_0(\mathbf{k})$ и $G(\mathbf{k})$, входящие в (10.86), являются диагональными матричными элементами операторных функций Грина, берущимися между функциями $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Прежде всего имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | G_0 | \mathbf{k} \rangle &\equiv \int u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \int \frac{|u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} d\mathbf{r} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} = G_0(\mathbf{k}); \end{aligned} \quad (10.97)$$

следовательно, функция $G_0(\mathbf{k})$ действительно является диагональным матричным элементом оператора G_0 . Далее имеем

$$\langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle = \int u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (10.98)$$

Разложим в (10.98) функции $u_{\mathbf{k}}$ по возмущенным собственным функциям ψ_n , определяемым (10.68):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n a_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{r}). \quad (10.99)$$

Здесь коэффициенты $a_n(\mathbf{k})$ даются (10.72). Подставляя (10.99) в (10.98), получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle &= \sum_{m, n} \int a_m^*(\mathbf{k}) \psi_m^*(\mathbf{r}) \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta} a_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{m, n} a_m^*(\mathbf{k}) a_n(\mathbf{k}) \int \frac{\psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} d\mathbf{r} = \\ &= \sum_n \frac{|a_n(\mathbf{k})|^2}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\eta} = G(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (10.100)$$

Здесь мы воспользовались определением (10.73) для функции $G(\mathbf{k})$. Таким образом, функция $G(\mathbf{k})$ действительно является диагональным матричным элементом операторной функции G .

Формулу (10.86) можно теперь получить очень просто. В результате элементарных алгебраических преобразований имеем

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} + \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} V \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta} = \\ &= \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} \left(1 + V \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta} \right) = \\ &= \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} (\varepsilon - H - V + i\eta + V) \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta} = \\ &= \frac{1}{\varepsilon - H - V + i\eta}, \end{aligned} \quad (10.101)$$

т. е.

$$G = G_0 + G_0 V G. \quad (10.102)$$

Итерируя уравнение (10.102), получаем

$$G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (10.103)$$

Взяв от правой и левой частей (10.103) диагональный матричный элемент между функциями u_k , непосредственно имеем

$$G(\mathbf{k}) = G_0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | G_0 V G_0 | \mathbf{k} \rangle + \dots \quad (10.104)$$

Второе слагаемое в правой части (10.104) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} V \frac{1}{\varepsilon - H + i\eta} | \mathbf{k} \rangle &= \\ &= \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)^2} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = [G_0(\mathbf{k})]^2 V_{kk}; \end{aligned} \quad (10.105)$$

при этом надо использовать формулу (I. 24) из приложения I. Остальные слагаемые в (10.104) можно преобразовать аналогично, и, таким образом, мы убеждаемся, что формула (10.104) действительно в точности совпадает с формулой (10.86).

§ 6. Временные функции Грина

До сих пор в данной главе мы занимались только простым невременным уравнением Шредингера, составленным для одноэлектронной системы, т. е. трехмерным уравнением. Однако метод функций Грина легко формально обобщить на уравнения с большим числом переменных. В частности, иногда важно кроме координат учитывать временную переменную. В этом параграфе мы кратко рассмотрим такой случай. Выведенные здесь формулы нам понадобятся в следующей главе II.

Временное уравнение Шредингера для одного электрона, движущегося в электростатическом поле с потенциальной энергией $V(\mathbf{r}, t)$, имеет следующий вид:

$$\left[H_0 + V(\mathbf{r}, t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0; \quad (10.106)$$

в этом уравнении, как прежде,

$$H_0 = -\frac{1}{2m} \nabla^2. \quad (10.107)$$

Уравнение (10.106) можно записать в виде [ср. уравнение (10.2)]

$$\left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = -V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (10.108)$$

Рассуждая, в точности как в § 1 данной главы, можно рассмотреть функцию Грина уравнения (10.108). Она определяется

как такое решение уравнения

$$\left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) G_0(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (10.109)$$

которое удовлетворяет граничным условиям, наложенным на решения уравнения (10.108). Оператор в левой части (10.109) не меняется при смещении начала отсчета \mathbf{r} или t , так что по аналогии с (10.16) имеем следующую формулу:

$$G_0(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'), \quad (10.110)$$

и аналогично тому, как мы поступили с решением уравнения (10.17), мы можем здесь ограничиться рассмотрением редуцированной функции $G_0(\mathbf{r}, t)$, которая удовлетворяет уравнению

$$\left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) G_0(\mathbf{r}, t) = -\delta(\mathbf{r}) \delta(t). \quad (10.111)$$

Функция $G_0(\mathbf{r}, t)$ называется свободной электронной *временной* функцией Грина¹⁾.

Дифференциальное уравнение (10.108) можно преобразовать в интегральное:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}, t) + \iint_{-\infty}^{\infty} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') V(\mathbf{r}', t') \psi(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}'. \quad (10.112)$$

Здесь $u(\mathbf{r}, t)$ — произвольное решение уравнения

$$\left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) u(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (10.113)$$

Чтобы убедиться в этом, нужно подействовать на правую и левую части (10.112) оператором $(H_0 - i\partial/\partial t)$

$$\begin{aligned} \left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi(\mathbf{r}, t) &= \left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) u(\mathbf{r}, t) + \\ &+ \iint_{-\infty}^{\infty} \left(H_0 - i \frac{\partial}{\partial t}\right) G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') V(\mathbf{r}', t') \psi(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}' = \\ &= - \iint_{-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') V(\mathbf{r}', t') \psi(\mathbf{r}', t') dt' d\mathbf{r}' = \\ &= -V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (10.114)$$

т. е. получается в точности уравнение (10.108).

¹⁾ Здесь используется обозначение G_0 , а не G , как в § 1 гл. 10, чтобы подчеркнуть, что мы изучаем *невозмущенную* (в данном случае для свободной электронной системы) функцию Грина. Фактически пользуемся терминологией из § 4 настоящей главы.

В зависимости от конкретной физической ситуации нужно брать то или иное решение $u(\mathbf{r}, t)$ уравнения (10.113). Например, если в (10.112) подставить функцию $u(\mathbf{r}, t)$ в виде плоской волны

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \varepsilon_{\mathbf{k}} t)], \quad (10.115)$$

где, как прежде,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m, \quad (10.116)$$

то функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ будет возмущенной плоской волной в результате действия потенциала $V(\mathbf{r}, t)$. Другими словами, мы получим функцию, описывающую *состояние рассеяния* первоначально свободного электрона, обладавшего импульсом \mathbf{k} и двигавшегося в потенциальном поле $V(\mathbf{r}, t)$. Подробнее на этом вопросе мы не будем останавливаться, так как это нам не понадобится в дальнейшем.

Рассмотрим фурье-образ $G_0(\mathbf{k}, t)$ функции $G_0(\mathbf{r}, t)$ по переменной \mathbf{r} , для которого имеем

$$G_0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G_0(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \quad (10.117)$$

Подставляя (10.117) в (10.111), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \left(\frac{k^2}{2m} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) G_0(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} = \\ = - \frac{\delta(t)}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (10.118)$$

Используя формулу (V. 11) из приложения V:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (10.119)$$

из (10.118) имеем

$$\left(\frac{k^2}{2m} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) G_0(\mathbf{k}, t) = -\delta(t). \quad (10.120)$$

Этому уравнению удовлетворяет функция $G_0(\mathbf{k}, t)$. Решением уравнения (10.120) мы займемся в следующей главе.

ФУНКЦИИ ГРИНА ДЛЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

§ 1. Введение

В предыдущей главе мы показали, что основные физические величины для одноэлектронной системы (и, конечно, для многоэлектронной системы, если в ней полностью пренебречь межэлектронным взаимодействием) можно выразить через функции Грина. Подобные функции можно рассматривать и для взаимодействующих многоэлектронных систем. Они и в этом случае называются функциями Грина, хотя, как мы покажем дальше, они не удовлетворяют вообще каким-либо простым дифференциальным уравнениям, которым удовлетворяют функции Грина для одноэлектронной системы (см. гл. 10).

Наиболее интересны *одночастичная* и *двухчастичная* функции Грина; они называются так потому, что описывают движение соответственно одного или двух электронов, добавляемых к многоэлектронной системе. Основные физические величины для многоэлектронной системы можно выразить через одночастичную функцию Грина; именно этой функцией мы и будем главным образом заниматься в данной главе, хотя в последнем параграфе кратко рассмотрим также и двухчастичную функцию Грина.

§ 2. Одночастичная функция Грина

Возьмем полевые операторы $\psi(\mathbf{x})$ и $\psi^\dagger(\mathbf{x})$, которые были введены в § 8 гл. 2. Они были определены там с помощью следующих формул [см. (2.130) и (2.131)]:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) c_i, \quad (11.1)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_i^\dagger. \quad (11.2)$$

Функции $\phi_i(\mathbf{x})$ — некоторые одноэлектронные или *базисные функции* (включающие спиновые переменные), которые мы использовали в гл. 2 при построении однодетерминантных волновых функций нашей многоэлектронной системы, а c_i и c_i^\dagger —

операторы уничтожения и рождения, относящиеся именно к этим функциям. Хотя в гл. 2 это и не было специально оговорено, однако, как совершенно очевидно из определений, данных в гл. 5, в (11.1) и (11.2) мы используем *шредингеровское представление*, в котором операторы не зависят от времени. Фактически же в большей части данной главы мы будем использовать *гейзенберговское представление*, в котором операторы зависят от времени, а волновые функции не зависят от времени. Если H — оператор Гамильтона (который мы будем считать не зависящим явно от времени) для нашей взаимодействующей многоэлектронной системы, то, согласно (5.13), для полевых операторов мы имеем следующие формулы¹⁾:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \exp(iHt) \psi(\mathbf{x}) \exp(-iHt), \quad (11.3)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}, t) = \exp(iHt) \psi^\dagger(\mathbf{x}) \exp(-iHt). \quad (11.4)$$

Эти формулы можно представить также в следующем виде:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_i \phi_i(\mathbf{x}) c_i(t), \quad (11.5)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}, t) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{x}) c_i^\dagger(t), \quad (11.6)$$

где

$$c_i(t) = \exp(iHt) c_i \exp(-iHt), \quad (11.7)$$

$$c_i^\dagger(t) = \exp(iHt) c_i^\dagger \exp(-iHt). \quad (11.8)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) &\equiv \psi(\mathbf{x}, 0), & \psi^\dagger(\mathbf{x}) &\equiv \psi^\dagger(\mathbf{x}, 0), \\ c_i &\equiv c_i(0), & c_i^\dagger &\equiv c_i^\dagger(0). \end{aligned} \quad (11.9)$$

Легко проверить непосредственными вычислениями, что все коммутационные соотношения из § 3 и 8 гл. 2 остаются справедливыми для зависящих от времени полевых операторов (11.5) и (11.6), если только эти операторы брать в один и тот же момент времени. Например, имеем соотношение

$$\begin{aligned} \{\psi(\mathbf{x}, t), \psi^\dagger(\mathbf{x}', t)\} &= \\ &= \exp(iHt) \{\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')\} \exp(-iHt) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (11.10)$$

Оно несправедливо, если входящие в него полевые операторы имеют различные временные аргументы.

Рассмотрим теперь виковскую операцию T временного упорядочения. Для любых двух операторов *рождения или уничтожения* $A(t)$ и $B(t')$ по самому определению T -операции имеем

¹⁾ В этой главе снова полагаем $\hbar = 1$. Все операторы в данной главе, зависящие от времени, — это операторы в гейзенберговском представлении (если не оговорено противное).

следующую формулу ¹⁾:

$$T \{A(t) B(t')\} = \begin{cases} A(t) B(t') & \text{при } t > t', \\ -B(t') A(t) & \text{при } t' > t. \end{cases} \quad (11.11)$$

Таким образом, операция T устанавливает определенный порядок операторных множителей в произведении, при котором времена этих множителей уменьшаются при движении слева направо. В отличие от операции P , определенной в § 5 гл. 5, при применении операции T надо учитывать знак минус, если два оператора необходимо переставить между собой для того, чтобы расположить их в правильном порядке. В общем случае в произведении $A(t_1) B(t_2) C(t_3) \dots D(t_n)$ нескольких операторов рождения и уничтожения операция T переставляет отдельные операторные множители так, чтобы времена операторов убывали при движении слева направо; при этом перестроенное произведение следует умножить на знаковый множитель $(-1)^p$, где p — число перестановок пар рядом стоящих полевых операторов, в результате которых из исходного произведения полевых операторов мы получаем перестроенное произведение.

Мы в состоянии теперь дать формальное определение одночастичной функции Грина $G(xt, x't')$ для нашей многоэлектронной системы:

$$G(xt, x't') = -i \langle \Psi_0 | T \{ \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t') \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.12)$$

Здесь Ψ_0 — истинная волновая функция основного состояния для взаимодействующей многоэлектронной системы в гейзенберговском представлении, т. е. это шредингеровская волновая функция, взятая в момент времени $t = 0$. Таким образом, согласно (11.12), имеем

$$G(xt, x't') = \begin{cases} -i \langle \Psi_0 | \psi(x, t) \psi^\dagger(x', t') | \Psi_0 \rangle & \text{при } t > t', \\ +i \langle \Psi_0 | \psi^\dagger(x', t') \psi(x, t) | \Psi_0 \rangle & \text{при } t' > t. \end{cases} \quad (11.13)$$

Отметим, что функция $G(xt, x't')$ не определена при $t = t'$, так как сама операция T не определена в этом случае

Мы можем по-другому записать основную формулу (11.13), определяющую функцию $G(xt, x't')$, в виде одной формулы и без операции T . Для этого надо использовать *единичную ступенчатую функцию Хевисайда*:

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases} \quad (11.14)$$

¹⁾ Здесь фигурные скобки означают не антикоммутатор операторов $A(t)$ и $B(t')$, а просто выделяют произведение операторов, на которые действует операция T .

Она позволяет формулу (11.13) переписать в следующем виде:

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -i\theta(t-t')\langle\Psi_0|\psi(\mathbf{x}, t)\psi^\dagger(\mathbf{x}', t')|\Psi_0\rangle + \\ + i\theta(t'-t)\langle\Psi_0|\psi^\dagger(\mathbf{x}', t')\psi(\mathbf{x}, t)|\Psi_0\rangle. \quad (11.15)$$

Пока еще мы не объяснили, что данное нами определение одночастичной функции Грина действительно разумно. Покажем, что функция Грина, определенная так, действительно очень помогает исследовать нашу многоэлектронную систему. Например, оператор плотности электронов, обладающих заданной проекцией спина, в точке \mathbf{r} в момент времени t , согласно (2.142), имеет вид

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \psi^\dagger(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t). \quad (11.16)$$

Среднее значение оператора (11.16) по основному состоянию можно связать с функцией Грина следующим образом:

$$\langle\rho(\mathbf{x}, t)\rangle = \langle\Psi_0|\psi^\dagger(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t)|\Psi_0\rangle = -i \lim_{t' \rightarrow t+0} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t'). \quad (11.17)$$

При взятии предела $t' \rightarrow t+0$ считается, что $t' > t$, т. е. получается правильный порядок полевых операторов в произведении (11.16).

Среднее значение любой суммы одноэлектронных операторов по основному состоянию тоже можно выразить через функцию Грина. Возьмем, например, сумму одноэлектронных операторов $\sum_i f(\mathbf{x}_i, t)$ (суммирование ведется по электронам). В представлении вторичного квантования этой сумме операторов сопоставляется оператор

$$F = \int \psi^\dagger(\mathbf{x}, t)f(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t)d\mathbf{x} \quad (11.18)$$

(ср., например, с формулой (2.137), записанной в гейзенберговском представлении). Следовательно, среднее значение оператора F по основному состоянию равно

$$\langle F \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \int \psi^\dagger(\mathbf{x}, t)f(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t)d\mathbf{x} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (11.19)$$

откуда получаем

$$\langle F \rangle = -i \int \lim_{\substack{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x} \\ t' \rightarrow t+0}} f(\mathbf{x}, t)G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')d\mathbf{x}. \quad (11.20)$$

Так как \mathbf{x} является комбинированной переменной (составленной из \mathbf{r} и спиновой координаты ξ), предел $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$ расшифровывается как $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ и $\xi' = \xi$. Необходимо использовать предельные соотношения, а не просто полагать $\mathbf{x}' = \mathbf{x}$, так как оператор $f(\mathbf{x}, t)$ должен действовать только на функцию $\psi(\mathbf{x}, t)$, а

не на функцию $\psi^+(\mathbf{x}, t)$. Формулу (11.20) можно записать многими другими способами, например в виде

$$\langle F \rangle = -i \int \lim_{t' \rightarrow t+0} [f(\mathbf{x}, t) G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x}. \quad (11.21)$$

Покажем, что для системы с не зависящим от времени гамильтонианом функция Грина $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ зависит только от разности времен $t - t'$. Действительно, при $t > t'$ имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i \langle \Psi_0 | \Psi(\mathbf{x}, t) \psi^+(\mathbf{x}', t') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Psi_0 | \exp(iHt) \psi(\mathbf{x}) \exp(-iHt) \exp(iHt') \psi^+(\mathbf{x}') \times \\ &\quad \times \exp(-iHt') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Psi_0 | \exp(iHt') \exp[iH(t-t')] \psi(\mathbf{x}) \exp[-iH(t-t')] \times \\ &\quad \times \psi^+(\mathbf{x}') | \Psi_0 \rangle \exp(-iEt'), \end{aligned} \quad (11.22)$$

где E — энергия основного состояния. Она является собственной энергией гамильтониана H :

$$H\Psi_0 = E\Psi_0. \quad (11.23)$$

Согласно формуле (I. 24) из приложения I, для любой волновой функции Ψ получаем

$$\langle \Psi_0 | \exp(iHt') | \Psi \rangle = \exp(iEt') \langle \Psi_0 | \Psi \rangle. \quad (11.24)$$

Поэтому при $t > t'$ окончательно имеем формулу

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= \\ &= -i \langle \Psi_0 | \exp[iH(t-t')] \psi(\mathbf{x}) \exp[-iH(t-t')] \psi^+(\mathbf{x}') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Psi_0 | \psi(\mathbf{x}, t-t') \psi^+(\mathbf{x}', 0) | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (11.25)$$

Проводя при $t' > t$ аналогичные рассуждения, находим

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = +i \langle \Psi_0 | \psi^+(\mathbf{x}', 0) \psi(\mathbf{x}, t-t') | \Psi_0 \rangle. \quad (11.26)$$

Таким образом, окончательно находим

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') &= -i \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{x}, t-t') \psi^+(\mathbf{x}', 0) \} | \Psi_0 \rangle = \\ &= G(\mathbf{x}, t-t', \mathbf{x}', 0). \end{aligned} \quad (11.27)$$

§ 3. Исключение спиновых переменных

В некоторых руководствах по теории функций Грина спиновые переменные электронов вообще не рассматриваются, в других рассматриваются, но настолько бегло, что неспециалистам трудно бывает понять, о чем идет речь. Спиновые переменные неявно входят в формулу (11.12), формально определяющую

одночастичную функцию Грина, так как \mathbf{x} — комбинированное обозначение для совокупности пространственных и спиновых координат. Разумеется, одноэлектронные функции $\phi_i(\mathbf{x})$ содержат множителями спиновые функции, но это не указывается явно. Не боясь обвинений в том, что мы излагаем слишком простые вопросы, остановимся в этом параграфе на разъяснении моментов теории, связанных с исключением спиновых переменных.

Имея в виду последующее приложение теории функций Грина к свободному электронному газу, т. е. в принципе к реальным металлам, предположим ниже, что одноэлектронные функции можно характеризовать волновыми векторами \mathbf{k} и спиновыми квантовыми числами σ , причем для функций $\phi_i(\mathbf{x})$ напишем

$$\phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{x}) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(\xi) \quad (11.28)$$

[как в формуле (3.39) гл. 3]. Здесь $\sigma = \pm 1/2$ и

$$\chi_{1/2}(\xi) = \alpha(\xi), \quad \chi_{-1/2}(\xi) = \beta(\xi). \quad (11.29)$$

Спиновые функции α и β определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha(1) &= 1, & \alpha(-1) &= 0, \\ \beta(1) &= 0, & \beta(-1) &= 1. \end{aligned} \quad (11.30)$$

Тогда формулы для полевых операторов $\psi(\mathbf{x})$ и $\psi^{\dagger}(\mathbf{x})$ можно представить в виде

$$\psi(\mathbf{x}) \equiv \psi(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(\xi) c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (11.31)$$

$$\psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \equiv \psi^{\dagger}(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(\xi) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}. \quad (11.32)$$

Так как в (11.31) и (11.32) каждая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ сопровождается спиновой функцией α или β , имеем

$$\psi(\mathbf{r}, 1) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}, 1/2} \quad (11.33)$$

$$\psi(\mathbf{r}, -1) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}, -1/2}. \quad (11.34)$$

Обозначим полевые операторы (11.33) и (11.34) соответственно через $\psi_{1/2}(\mathbf{r})$ и $\psi_{-1/2}(\mathbf{r})$. Тогда формулы (11.33) и (11.34) можно записать компактно:

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (11.35)$$

откуда получаем

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{\sigma} \chi_{\sigma}(\xi) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (11.36)$$

Соответственно для полевых операторов в гейзенберговском представлении имеем

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}\sigma}(t), \quad (11.37)$$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{\sigma} \chi_{\sigma}(\xi) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (11.38)$$

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(t), \quad (11.39)$$

$$\psi^{\dagger}(\mathbf{x}, t) = \sum_{\sigma} \chi_{\sigma}(\xi) \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}, t). \quad (11.40)$$

Итак, одночастичную функцию Грина можно представить в следующем виде:

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \chi_{\sigma}(\xi) \chi_{\sigma'}(\xi') G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t'), \quad (11.41)$$

где

$$\begin{aligned} G_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= -i \langle \Psi_0 | T \{ \psi_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}\sigma}(t) c_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}(t') \} | \Psi_0 \rangle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (11.42)$$

Таким образом, в дальнейшем можно ограничиться изучением только последней функции Грина.

Для неферромагнитной системы при отсутствии внешнего магнитного поля матричные элементы в (11.42) при $\sigma \neq \sigma'$ обращаются в нуль, так как спины электронов в волновой функции Ψ_0 попарно скомпенсированы. Следовательно, согласно (11.41),

$$G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \begin{cases} G_{1/2, 1/2}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') & \text{при } \xi = \xi' = 1, \\ G_{-1/2, -1/2}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') & \text{при } \xi = \xi' = -1, \\ 0 & \text{при } \xi \neq \xi'. \end{cases} \quad (11.43)$$

Кроме того, так как из каждой орбитальной функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ строятся две базисные функции $\phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{x})$ путем умножения на спиновые функции α или β , то

$$G_{1/2, 1/2}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = G_{-1/2, -1/2}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t'). \quad (11.44)$$

Таким образом, мы будем знать функцию Грина $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$, если будем знать функцию Грина

$$G_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}\sigma}(t) c_{\mathbf{k}'\sigma}^{\dagger}(t') \} | \Psi_0 \rangle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \quad (11.45)$$

либо при $\sigma = 1/2$, либо при $\sigma = -1/2$. Спиновый индекс $\sigma\sigma$ обычно опускают и вместо (11.45) просто пишут

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^{\dagger}(t') \} | \Psi_0 \rangle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \quad (11.46)$$

или

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{r}, t) \psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.47)$$

Функция (11.47) является функцией Грина с исключенными спиновыми переменными.

Матричный элемент (умноженный на $-i$), входящий в правую часть (11.46), является функцией, получаемой из функции $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ преобразованием по функциям $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ [ср. формулу (10.63)]. Как и в предыдущей главе, преобразованную функцию будем тоже называть функцией Грина и обозначать ее той же буквой G . Таким образом, имеем

$$G(\mathbf{k}t, \mathbf{k}'t') = -i \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(t') \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.48)$$

Для многоэлектронной системы с не зависящим от времени гамильтонианом H так же, как уже было показано для функции $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$, имеем

$$G(\mathbf{k}t, \mathbf{k}'t') = -i \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t - t') c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.49)$$

Из (11.49) видно, что достаточно изучить редуцированную функцию Грина

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{k}'t) = -i \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) \} | \Psi_0 \rangle \quad (11.50)$$

или функцию

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -i \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{r}, t) \psi^\dagger(\mathbf{r}', 0) \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.51)$$

§ 4. Физическая интерпретация функций Грина

Вообще говоря, мы могли бы и не выяснять физический смысл функций Грина, так как из их формального определения легко вывести все их свойства. В действительности, однако, функции Грина имеют очень простую физическую интерпретацию, которая часто оказывается полезной для того, чтобы ориентироваться в выкладках в теории функций Грина, особенно в теории возмущений. По этой причине в настоящем параграфе мы остановимся на физическом смысле функций Грина $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$ и $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$.

Из элементарной волновой механики известно, что если функции $\Psi_n(0)$ соответствуют стационарным состояниям нашей системы в момент времени $t = 0$, то шредингеровскую волновую функцию $\Psi(t)$ в момент времени t можно по ним разложить:

$$\Psi(t) = \sum_n A_n(t) \exp(-iE_n t) \Psi_n(0). \quad (11.52)$$

Здесь

$$A_n(t) = \exp(iE_n t) \langle \Psi_n(0) | \Psi(t) \rangle. \quad (11.53)$$

Величина $|A_n(t)|^2$ имеет физический смысл вероятности того, что система в момент времени t будет находиться в стационарном состоянии $\Psi_n(0)$. Саму величину $A_n(t)$ называют *амплитудой вероятности*.

Если наша система в момент времени $t = 0$ находилась в состоянии $\Psi(0)$, то ее шредингеровская волновая функция в момент времени t дается формулой [см. формулу (5.4)]:

$$\Psi(t) = \exp(-iHt)\Psi(0), \quad (11.54)$$

так что из (11.53) для $A_n(t)$ имеем

$$A_n(t) = \exp(iE_n t) \langle \Psi_n(0) | \exp(-iHt) | \Psi(0) \rangle. \quad (11.55)$$

Из (11.50) при $t > 0$ получим

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t) &= -i \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Psi_0 | \exp(iHt) c_{\mathbf{k}} \exp(-iHt) c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \exp(iEt) \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}} \exp(-iHt) c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \exp(iEt) \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_0 | \exp(-iHt) | c_{\mathbf{k}'}^\dagger \Psi_0 \rangle. \quad (11.56)^1 \end{aligned}$$

Здесь $c_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_0$ — состояние $(N+1)$ -электронной системы, которое получается из основного состояния N -электронной системы путем добавления к нему при $t=0$ одного электрона в состоянии $\phi_{\mathbf{k}\sigma}$ (спин σ подразумевается в обозначении $c_{\mathbf{k}}^\dagger$). Аналогично $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \Psi_0$ — состояние, которое получается из данного основного состояния путем добавления к нему при $t=0$ одного электрона в состоянии $\phi_{\mathbf{k}\sigma}$. Сравнивая формулы (11.55) и (11.56), мы видим, что с точностью до числового множителя, по модулю равного единице, можно приближенно²⁾ функцию $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$ положить равной амплитуде вероятности того, что $(N+1)$ -электронная система, находившаяся при $t=0$ в состоянии $c_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_0$, окажется в момент времени t в состоянии $c_{\mathbf{k}'}^\dagger \Psi_0$.

Функцию $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ несложно физически интерпретировать аналогично. При $t > 0$ для нее имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= -i \langle \Psi_0 | \exp(iHt) \psi(\mathbf{r}) \exp(-iHt) \psi^\dagger(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \exp(iEt) \langle \Psi_0 | \psi(\mathbf{r}) \exp(-iHt) \psi^\dagger(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \\ &= -i \exp(iEt) \langle \psi^\dagger(\mathbf{r}') \Psi_0 | \exp(-iHt) | \psi^\dagger(\mathbf{r}') \Psi_0 \rangle. \quad (11.57) \end{aligned}$$

¹⁾ Как и в формуле (11.22), E означает энергию основного состояния Ψ_0 , так что в (11.52) мы должны положить $E_0 = E$.

²⁾ Из сравнения (11.55) и (11.56), строго говоря, такое заключение можно сделать только в отношении не взаимодействующей системы, так как $c_{\mathbf{k}}^\dagger \Psi_0$ не является *стационарным* состоянием $(N+1)$ -электронной системы. Отметим, что E — энергия основного состояния N -электронной системы.

Согласно § 8 гл. 2, физический смысл полевых операторов таков, что $\psi^+(\mathbf{r}')\Psi_0$ — это состояние $(N + 1)$ -электронной системы, которое получается из основного состояния N -электронной системы путем добавления к нему при $t = 0$ электрона, локализованного в точке \mathbf{r}' . Сравнивая формулы (11.55) и (11.57), видим, что с точностью до числового множителя, по модулю равного единице, величину $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ приближенно можно интерпретировать как амплитуду вероятности того, что $(N + 1)$ -электронная система, которая находилась в момент времени $t = 0$ в состоянии $\psi^+(\mathbf{r}')\Psi_0$, будет находиться в более поздний момент времени t в состоянии $\psi^+(\mathbf{r})\Psi_0$. Другими словами, она представляет собой амплитуду вероятности того, что электрон, добавленный при $t = 0$ в точке \mathbf{r}' к N -электронной системе, пребывающей в основном состоянии, сдвинется, или *распространится*, в точку \mathbf{r} к более позднему моменту времени t . Одночастичную функцию Грина по этой причине часто называют одночастичным пропагатором.

Разбор случая $t < 0$ предоставляем читателю.

§ 5. Свободный электронный газ

Рассмотрим свободный электронный газ, которым мы занимаемся в данной книге начиная с § 4 гл. 3, т. е. систему N электронов, погруженных в однородное размазанное распределение положительного заряда, нейтрализующее заряд электронов. Предположим, что система заключена в кубический ящик с ребром L и объемом $\Omega = L^3$. Налагая на волновые функции периодические граничные условия на поверхности ящика, возьмем нормированные одноэлектронные орбитальные функции в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (11.58)$$

Величину L будем считать очень большой, так что наш ящик фактически является бесконечным.

Когда $L \rightarrow \infty$, функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ будет зависеть только от t и от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Очевидно, то же получится, если исходить из физической интерпретации функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$, которая дана в предыдущем параграфе. В самом деле, для рассматриваемого сейчас свободного электронного газа амплитуда вероятности перехода добавленного электрона из точки \mathbf{r}' в точку \mathbf{r} должна, очевидно, зависеть только от расстояния между точками \mathbf{r} и \mathbf{r}' , т. е. от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, и не должна зависеть от положения этих двух точек в пространстве. Отметим, однако, что утверждение неверно, если есть внешнее поле, например периодическое поле ионных остовов в металле.

Еще одну интересную возможность понять, что $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ зависит только от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, дает формула (11.46), которую при $t' = 0$, если использовать (11.58), можно записать в виде

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -\frac{i}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.59)$$

Наше утверждение о зависимости от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ будет следовать из (11.59) только в том случае, если матричный элемент в (11.59), который равен $iG(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$, обращается в нуль при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$. Установить данное свойство матричного элемента не совсем просто, и поэтому в большинстве руководств по теории функций Грина доказательство опускают. Ниже мы приведем доказательство [при желании читатель может опустить его и продолжить чтение начиная с формулы (11.63)].

При $t > 0$ для рассматриваемого матричного элемента имеем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \exp(iHt) c_{\mathbf{k}} \exp(-iHt) c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle = \\ &= \exp(iEt) \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}} \exp(-iHt) c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (11.60)$$

Разложим входящее в (11.60) состояние $c_{\mathbf{k}'}^\dagger \Psi_0$ по ортонормированной системе собственных функций Ψ_n^{N+1} ($N+1$)-электронной системы:

$$c_{\mathbf{k}'}^\dagger \Psi_0 = \sum_n \langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle \Psi_n^{N+1}. \quad (11.61)$$

Подставляя (1.61) в (11.60), получаем

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}'}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \exp(iEt) \sum_n \langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}} \exp(-iHt) | \Psi_n^{N+1} \rangle = \\ &= \sum_n \langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}} | \Psi_n^{N+1} \rangle \exp[i(E - E_n^{N+1})t] = \\ &= \sum_n \langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}'}^\dagger | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_0 \rangle^* \exp[i(E - E_n^{N+1})t], \end{aligned} \quad (11.62)$$

здесь E_n^{N+1} означает энергию состояния Ψ_n^{N+1} .

Теперь если бы в системе *не было взаимодействия*, т. е. функции Ψ_0 и Ψ_n^{N+1} были бы однодетерминантными функциями порядков N и $N+1$ соответственно, то произведение матричных элементов в (11.62), очевидно, обращалось бы в нуль при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$, так как в этом случае операторы $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ и $c_{\mathbf{k}'}^\dagger$, при действии на Ψ_0 давали бы два *разных* состояния ($N+1$)-электронной системы.

По крайней мере одно из них было бы ортогонально состоянию Ψ_n^{N+1} . Рассмотреть общий случай системы взаимодействующих электронов не так просто, так как для нее функции Ψ_0 и Ψ_n^{N+1} оказываются бесконечными суммами однодетерминантных функций. Чтобы построить доказательство, нужно учесть, что обе функции Ψ_0 и Ψ_n^{N+1} являются собственными функциями оператора полного импульса системы¹⁾. Следовательно, предположив, что полный импульс основного состояния равен нулю, видим, что сумма всех векторов \mathbf{k} равна нулю для каждой однодетерминантной функции, входящей в разложение функции Ψ_0 . Оператор c_k^\dagger , при действии на Ψ_0 рождает, таким образом, бесконечную сумму таких однодетерминантных функций $N+1$ -порядка, для каждой из которых сумма векторов \mathbf{k} будет равна \mathbf{k}' . Так же дело обстоит с функцией $c_k^\dagger \Psi_0$. Так как функция Ψ_n^{N+1} является собственной функцией оператора полного импульса, для каждой однодетерминантной функции в разложении Ψ_n^{N+1} значение суммы векторов \mathbf{k} будет одинаковым. Поэтому функция Ψ_n^{N+1} должна быть ортогональной функции $c_k^\dagger \Psi_0$, или функции $c_{k'}^\dagger \Psi_0$, или обоим этим функциям при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$. Произведение матричных элементов в (11.62), следовательно, должно обращаться в нуль при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$. Таким образом, при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ функция $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$ при $t > 0$ обращается в нуль для свободного электронного газа. Она обращается в нуль при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ также и при $t < 0$, но это требует самостоятельного доказательства.

Вместо (11.59) можно, таким образом, написать формулу

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -\frac{i}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle \Psi_0 | T \{c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0)\} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.63)$$

Следовательно, можно изучать редуцированную функцию

$$G(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \langle \Psi_0 | T \{c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0)\} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.64)$$

¹⁾ Импульс свободного электрона в состоянии $\phi_{\mathbf{k}\sigma}$ равен \mathbf{k} . Выписывая явно спиновые индексы (они были опущены в тексте), можно представить оператор полного импульса многоэлектронной системы в следующем виде:

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{k} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$$

Этот оператор коммутирует с гамильтонианом [см. формулу (3.49)] и поэтому имеет с ним одни и те же собственные функции. Следовательно, можно считать, что Ψ_0 — собственная функция оператора полного импульса, причем ее собственное значение равно нулю.

Заменяя в (11.64) сумму интегралом по рецепту (10.14), получаем

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}, \quad (11.65)$$

где

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Psi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) \} | \Psi_0 \rangle \quad (11.66)$$

[Это просто функция $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$]. Таким образом, функция $G(\mathbf{k}, t)$ является фурье-образом функции $G(\mathbf{r}, t)$, причем имеем

$$G(\mathbf{k}, t) = \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (11.67)$$

Произведем временное фурье-преобразование функции $G(\mathbf{k}, t)$, или же четырехмерное фурье-преобразование функции $G(\mathbf{r}, t)$:

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\varepsilon t) G(\mathbf{k}, t) dt, \quad (11.68)$$

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\varepsilon t) G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.69)$$

Функция $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ тоже называется *одночастичной функцией Грина* (как видим, одинаковое название носят несколько различных функций).

В настоящем параграфе мы показали (преодолев формальные трудности), как из редуцированных функций $G(\mathbf{k}, t)$ и $G(\mathbf{r}, t)$ строить полные функции $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t)$ и $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ для системы свободного электронного газа. Следует заметить, однако, что сводить изучение полных функций к редуцированным вовсе не обязательно.

В большинстве руководств по теории функций Грина одночастичную функцию Грина $G(\mathbf{k}, t)$ сразу *определяют* формулой (11.66) не только для свободного электронного газа, но и для других систем. Функция $G(\mathbf{k}, t)$ и ее фурье-образ $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ — это *основные* функции Грина. Ниже в § 9 и 10 настоящей главы мы покажем, что, зная эти функции, легко определить среднее значение оператора полного числа частиц и энергию основного состояния многоэлектронной системы.

§ 6. Невзаимодействующие электроны

Рассмотрим свободный электронный газ и предположим, что взаимодействие между электронами отсутствует. Тогда основное состояние будет описываться однодетерминантной функцией Φ_0 , причем входящие в нее одноэлектронные состояния внутри

сферы Ферми заняты, а вне сферы Ферми свободны. Следовательно, для одноэлектронных состояний, характеризуемых заданной проекцией спина, числа заполнения состояний k даются формулой

$$n_k = \begin{cases} 1 & \text{при } k < k_F, \\ 0 & \text{при } k > k_F. \end{cases} \quad (11.70)$$

Обозначим $G_0(\mathbf{k}, t)$ функцию Грина рассматриваемой многоэлектронной системы:

$$G_0(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Phi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) \} | \Phi_0 \rangle. \quad (11.71)$$

Полный гамильтониан равен H_0 , так что

$$c_{\mathbf{k}}(t) = \exp(iH_0 t) c_{\mathbf{k}} \exp(-iH_0 t). \quad (11.72)$$

Таким образом, подставляя (11.72) в (11.71), при $t > 0$ имеем

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}, t) &= -i \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | \exp(iH_0 t) c_{\mathbf{k}} \exp(-iH_0 t) c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \exp(iE_0 t) \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}} \exp(-iH_0 t) c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Phi_0 \rangle \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t) = \\ &= -i(1 - n_{\mathbf{k}}) \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t). \end{aligned} \quad (11.73)$$

При преобразованиях мы воспользовались очевидной формулой

$$H_0 c_{\mathbf{k}}^\dagger \Phi_0 = (E_0 + \varepsilon_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}}^\dagger \Phi_0, \quad (11.74)$$

причем здесь, как прежде, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$. Подставляя (11.72) в (11.71), при $t < 0$ имеем

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}, t) &= i \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) c_{\mathbf{k}}(t) | \Phi_0 \rangle = \\ &= i \langle \Phi_0 | c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t) = i n_{\mathbf{k}} \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t). \end{aligned} \quad (11.75)$$

Итак, окончательно приходим к важной формуле:

$$G_0(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} i(n_{\mathbf{k}} - 1) \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t) & \text{при } t > 0, \\ i n_{\mathbf{k}} \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t) & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (11.76)$$

Формулу (11.76), используя единичную ступенчатую функцию Хевисайда (11.14), можно записать в виде

$$G_0(\mathbf{k}, t) = i[\theta(t)(n_{\mathbf{k}} - 1) + \theta(-t)n_{\mathbf{k}}] \exp(-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t). \quad (11.77)$$

Из (11.76) или (11.77) сразу получаем

$$\lim_{t \rightarrow +0} G_0(\mathbf{k}, t) + \lim_{t \rightarrow -0} G_0(\mathbf{k}, t) = -i, \quad (11.78)$$

так что функция $G_0(\mathbf{k}, t)$ имеет конечный разрыв непрерывности при $t = 0$.

Рассмотрим теперь функцию $G_0(\mathbf{k}, \varepsilon)$, т. е. временной фурье-образ функции $G_0(\mathbf{k}, t)$. Из (11.70) и (11.77) при $k > k_F$ имеем

$$G_0(\mathbf{k}, t) = -i\theta(t) \exp(-i\varepsilon_k t), \quad (11.79)$$

так что, согласно (11.68),

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\varepsilon t) G_0(\mathbf{k}, t) dt = -i \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - \varepsilon_k)t] dt. \quad (11.80)$$

Интеграл в (11.80) расходится, поэтому, используя рассуждение из предыдущей главы, введем в подынтегральное выражение множитель $e^{-\eta t}$, где η — положительное число, которое будем стремиться к нулю ($\eta \rightarrow +0$). Таким образом, получим

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \left(-i \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta)t] dt \right) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta}. \quad (11.81)$$

Аналогично из (11.70) и (11.77) при $k < k_F$ имеем

$$G_0(\mathbf{k}, t) = i\theta(-t) \exp(-i\varepsilon_k t) \quad (11.82)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) &= i \int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - \varepsilon_k)t] dt = \\ &= \lim_{\eta \rightarrow +0} i \int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - \varepsilon_k - i\eta)t] dt = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\eta}. \end{aligned} \quad (11.83)$$

Комбинируя (11.81) и (11.83), приходим к формуле

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta_k \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta_k}, \quad (11.84)$$

в которой

$$\begin{aligned} \eta_k &> 0 \quad \text{при} \quad k > k_F, \\ \eta_k &< 0 \quad \text{при} \quad k < k_F. \end{aligned} \quad (11.85)$$

Оправданием формальной процедуры введения чисел η_k в (11.84) служит то обстоятельство, что обратный фурье-образ функции $G_0(\mathbf{k}, \varepsilon)$, определяемой (11.84), в точности оказывается функцией $G_0(\mathbf{k}, t)$. Действительно, используя (11.69), (11.84) и

формулу (III.11) из приложения III, при $k > k_F$ получим

$$\begin{aligned}
 G_0(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\epsilon t) G_0(\mathbf{k}, \epsilon) d\epsilon = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\epsilon t) d\epsilon}{\epsilon - \epsilon_k} - \frac{1}{2} i \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\epsilon t) \delta(\epsilon - \epsilon_k) d\epsilon = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\epsilon t) d\epsilon}{\epsilon - \epsilon_k} - \frac{1}{2} i \exp(-i\epsilon_k t). \quad (11.86)
 \end{aligned}$$

В приложении VI показано [см. формулы (VI.24) и (VI.25)], что интеграл в смысле главного значения Коши, входящий в (11.86), можно легко вычислить:

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\epsilon t) d\epsilon}{\epsilon - \epsilon_k} = \begin{cases} -i\pi \exp(-i\epsilon_k t) & \text{при } t > 0, \\ i\pi \exp(-i\epsilon_k t) & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (11.87)$$

Подставляя (11.87) в (11.86), при $k > k_F$ получаем

$$G_0(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} -i \exp(-i\epsilon_k t) & \text{при } t > 0, \\ 0 & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (11.88)$$

Это в точности формула (11.79). При $k < k_F$, когда число η_k отрицательное, также можно использовать формулу (III.11), при этом изменится только знак перед вторым слагаемым в (11.86). Таким образом, при $k < k_F$ имеем

$$G_0(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t > 0, \\ i \exp(-i\epsilon_k t) & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (11.89)$$

Это в точности формула (11.82).

§ 7. Дифференциальное уравнение для функции Грина для невзаимодействующей многоэлектронной системы

Дифференциальное уравнение для одночастичной функции Грина для взаимодействующей многоэлектронной системы будет получено ниже в § 12 данной главы. В настоящем параграфе мы покажем, что функция Грина $G_0(\mathbf{k}, t)$ для невзаимодействующего свободного электронного газа удовлетворяет дифференциальному уравнению (10.120), которое было получено в гл. 10 для функции Грина одноэлектронного временного уравнения Шредингера.

При $k > k_F$ имеем

$$G_0(\mathbf{k}, t) = -i\theta(t) \exp(-i\epsilon_k t), \quad (11.90)$$

причем входящую сюда единичную ступенчатую функцию Хевисайда можно представить интегралом

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(x) dx. \quad (11.91)$$

Из (11.91) немедленно следует

$$\frac{d\theta}{dt} = \delta(t). \quad (11.92)$$

Поэтому, дифференцируя (11.90), при $k > k_F$ получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} G_0(\mathbf{k}, t) = -i\delta(t) \exp(-i\epsilon_k t) - \theta(t) \epsilon_k \exp(-i\epsilon_k t). \quad (11.93)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{k^2}{2m} - i\frac{\partial}{\partial t}\right) G_0(\mathbf{k}, t) &= \left[-\frac{ik^2}{2m}\theta(t) - \delta(t) + i\theta(t)\epsilon_k\right] \exp(-i\epsilon_k t) = \\ &= -\delta(t) \exp(-i\epsilon_k t) = -\delta(t), \end{aligned} \quad (11.94)$$

так как $\epsilon_k = k^2/2m$, и для любой функции $f(t)$, регулярной при $t = 0$, имеем

$$\delta(t) f(t) = \delta(t) f(0). \quad (11.95)$$

Аналогично рассуждая, можно легко показать, что функция $G_0(\mathbf{k}, t)$ удовлетворяет уравнению (11.94) также и при $k < k_F$.

Итак, функция $G_0(\mathbf{k}, t)$ для многоэлектронной системы есть решение уравнения (10.120). Именно поэтому ее называют *функцией Грина*, хотя она и относится к многоэлектронной системе, рассматриваемой в данной главе. Ниже мы покажем, что одночастичная функция Грина для взаимодействующей многоэлектронной системы не удовлетворяет простому дифференциальному уравнению, подобному (11.94).

§ 8. Лемановское представление

В настоящем параграфе остановимся на выводе некоторых важных формул для одночастичной функции Грина, на которые часто ссылаются, хотя в данной книге мы ими не пользуемся. При желании читатель может пропустить этот параграф.

Из (11.62) и (11.66) сразу получаем, что для взаимодействующего свободного электронного газа при $t > 0$

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \sum_n |\langle \Psi_n^{N+1} | c_k^\dagger | \Psi_0 \rangle|^2 \exp[i(E - E_n^{N+1})t]. \quad (11.96)$$

Здесь E_n^{N+1} — энергия состояния ¹⁾ Ψ_n^{N+1} ($N+1$)-электронной системы, а E означает энергию основного состояния N -электронной системы.

Мы можем написать теперь, что

$$E_n^{N+1} - E = (E_n^{N+1} - E_0^{N+1}) + (E_0^{N+1} - E) = \epsilon_n^{N+1} + \mu^{N+1}, \quad (11.97)$$

здесь ϵ_n^{N+1} — энергия возбуждения состояния Ψ_n^{N+1} (т. е. энергия этого состояния за вычетом энергии основного состояния E_0^{N+1}), а μ^{N+1} — химический потенциал ²⁾ для ($N+1$)-электронной системы (т. е. энергия основного состояния ($N+1$)-электронной системы за вычетом энергии основного состояния N -электронной системы).

Таким образом, из (11.96) и (11.97) при $t > 0$ мы имеем следующую формулу:

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \sum_n |\langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} | \Psi_0 \rangle|^2 \exp[-i(\epsilon_n^{N+1} + \mu^{N+1})t]. \quad (11.98)$$

Рассуждая аналогично, при $t < 0$ получаем

$$G(\mathbf{k}, t) = i \sum_n |\langle \Psi_n^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle|^2 \exp[i(\epsilon_n^{N-1} - \mu^N)t], \quad (11.99)$$

где

$$\epsilon_n^{N-1} = E_n^{N-1} - E_0^{N-1}, \quad (11.100)$$

$$\mu^N = E - E_0^{N-1}. \quad (11.101)$$

Здесь E_n^{N-1} , Ψ_n^{N-1} — энергия и волновая функция состояния ³⁾ ($N-1$)-электронной системы.

Очевидно, химический потенциал μ^N должен равняться химическому потенциалу μ^{N+1} , если N очень большое, как, например, для реальных металлов. Действительно, затраты энергии на удаление одного электрона из многоэлектронной системы не должны существенно зависеть от того, имелось ли в системе первоначально N или $N+1$ электронов (эти затраты не зависят от N с точностью до членов порядка $1/N$). Поэтому

$$\mu^{N+1} = \mu^N = \mu. \quad (11.102)$$

¹⁾ Как было разъяснено в § 5 данной главы, нужно рассматривать только состояния с полным импульсом, равным \mathbf{k} .

²⁾ Для *невзаимодействующего* свободного электронного газа при нулевой температуре химический потенциал просто равен энергии Ферми, т. е. энергии $\epsilon_F = k_F^2/2m$.

³⁾ Учитывать надо только состояния с полным импульсом, равным $-\mathbf{k}$.

Объединяя (11.98), (11.99) и (11.102), получаем

$$G(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} -i \sum_n |\langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_0 \rangle|^2 \exp[-i(\varepsilon_n^{N+1} + \mu)t], & t > 0, \\ i \sum_n |\langle \Psi_n^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle|^2 \exp[i(\varepsilon_n^{N-1} - \mu)t], & t < 0. \end{cases} \quad (11.103)$$

В формуле (11.103) удобно перейти от сумм к интегралам, используя функции спектральной плотности:

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \sum_n |\langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^{N+1}), \quad (11.104)^1$$

$$B(\mathbf{k}, \varepsilon) = \sum_n |\langle \Psi_n^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^{N-1}). \quad (11.105)$$

Тогда формулу (11.103) можно представить в виде

$$G(\mathbf{k}, t) = \begin{cases} -i \int_0^\infty A(\mathbf{k}, \varepsilon) \exp[-i(\varepsilon + \mu)t] d\varepsilon, & t > 0, \\ i \int_0^\infty B(\mathbf{k}, \varepsilon) \exp[i(\varepsilon - \mu)t] d\varepsilon, & t < 0. \end{cases} \quad (11.106)$$

При выводе мы использовали формулу

$$\int_0^\infty \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^{N+1}) \exp[-i(\varepsilon + \mu)t] d\varepsilon = \exp[-i(\varepsilon_n^{N+1} + \mu)t] \quad (11.107)$$

и подобные ей.

Следует заметить, что в (11.104) и (11.105) энергии ε_n^{N+1} и ε_n^{N-1} строго положительны, так как это энергии возбуждения (т. е. энергии возбужденных состояний за вычетом энергии основного состояния), поэтому в (11.106) нужно интегрировать только по положительным ε .

Прежде чем продолжить наше рассуждение, покажем, в какие функции превращаются функции $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ и $B(\mathbf{k}, \varepsilon)$ в случае простой системы *невозмущающих электронов*. Для нее матричный элемент $\langle \Psi_n^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_0 \rangle$ в (11.104) не обращается в нуль только при $k > k_F$, а состояние Ψ_n^{N+1} получается из состояния Ψ_0 добавлением одного электрона в состоянии \mathbf{k} , так что

$$\varepsilon_n^{N+1} = \varepsilon_k - \varepsilon_F = \varepsilon_k - \mu, \quad (11.108)$$

¹⁾ Для величин A и B используют также обозначения $\rho^+(\mathbf{k}, \varepsilon)$ и $\rho^-(\mathbf{k}, \varepsilon)$ или $A_+(\mathbf{k}, \varepsilon)$ и $A_-(\mathbf{k}, \varepsilon)$.

причем $\varepsilon_k = k^2/2m$. Аналогично матричный элемент $\langle \Psi_n^{N-1} | c_k | \Psi_0 \rangle$ в (11.105) не обращается в нуль только при $k < k_F$, а состояние Ψ_n^{N-1} получается из состояния Ψ_0 удалением одного электрона в состоянии k , так что

$$\varepsilon_n^{N-1} = \varepsilon_F - \varepsilon_k = \mu - \varepsilon_k. \quad (11.109)$$

Таким образом, для системы невзаимодействующих электронов имеем

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = (1 - n_k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_k + \mu), \quad (11.110)$$

$$B(\mathbf{k}, \varepsilon) = n_k \delta(\varepsilon + \varepsilon_k - \mu), \quad (11.111)$$

причем здесь числа заполнения n_k даются формулой (11.70).

Если есть взаимодействие между электронами, то состояние $c_k^\dagger \Psi_0$ не будет собственным состоянием $(N+1)$ -электронной системы. Однако его можно представить бесконечной суммой других состояний Ψ_n^{N+1} , каждое из которых имеет полный импульс, равный k . Энергии данных состояний Ψ_n^{N+1} , очевидно, размазаны по некоторому энергетическому интервалу. Поэтому A и B не будут простыми δ -функциями и для них не справедливы простые формулы (11.110) и (11.111).

Вместе с тем если взаимодействие между электронами не очень сильное, то можно ожидать, что функции A и B будут иметь достаточно резкие максимумы при $\varepsilon = \varepsilon_k - \mu$ и при $\varepsilon = \mu - \varepsilon_k$ соответственно. Эти максимумы оправдывают основные концепции теории *квазичастиц*. Однако мы не будем здесь обсуждать эту теорию, так как она сложна математически, а ее физические идеи довольно расплывчаты. Такое обсуждение вышло бы нас за рамки данной книги.

Перейдем теперь от функции $G(\mathbf{k}, t)$, определяемой (11.106), к ее фурье-образу по времени t и получим

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\varepsilon t) G(\mathbf{k}, t) dt = \\ &= -i \int_0^{\infty} \exp(i\varepsilon t) dt \int_0^{\infty} A(\mathbf{k}, \varepsilon') \exp[-i(\varepsilon' + \mu)t] d\varepsilon' + \\ &+ i \int_{-\infty}^0 \exp(i\varepsilon t) dt \int_0^{\infty} B(\mathbf{k}, \varepsilon') \exp[i(\varepsilon' - \mu)t] d\varepsilon'. \quad (11.112) \end{aligned}$$

Переставляя порядок интегрирования, а также меняя знак t во втором слагаемом, получаем

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = -i \int_0^{\infty} A(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon' \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - \varepsilon' - \mu)t] dt + \\ + i \int_0^{\infty} B(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon' \int_0^{\infty} \exp[-i(\varepsilon + \varepsilon' - \mu)t] dt. \quad (11.113)$$

Интегралы по t (как они написаны) расходятся. Чтобы избежать расходимостей, как в предыдущих параграфах, введем в подынтегральные выражения множители $e^{-\eta t}$, считая η положительным числом, и затем перейдем к пределу $\eta \rightarrow 0$. Другими словами, вместо (11.113) возьмем формулу

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \left[-i \int_0^{\infty} A(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon' \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - \varepsilon' - \mu + i\eta)t] dt + \right. \\ \left. + i \int_0^{\infty} B(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon' \int_0^{\infty} \exp[-i(\varepsilon + \varepsilon' - \mu - i\eta)t] dt \right] = \\ = \lim_{\eta \rightarrow +0} \left[\int_0^{\infty} \frac{A(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon' - \mu + i\eta} + \int_0^{\infty} \frac{B(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon' - \mu - i\eta} \right]. \quad (11.114)$$

Таким образом, мы пришли к так называемому *лемановскому представлению* функции $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$, из которого можно получить ряд важных ее свойств.

Подставляя (11.110) и (11.111) в (11.114), в случае невзаимодействующих электронов получаем

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \left[\frac{1 - n_k}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{n_k}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\eta} \right], \quad (11.115)$$

т. е. в точности формулу (11.84).

Остановимся теперь на выводе некоторых важных свойств функции $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ из формулы (11.114). Прежде всего, используя формулу (III.10) из приложения III, приходим к формуле

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{A(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon' - \mu} + \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{B(\mathbf{k}, \varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon' - \mu} - \\ - i\pi A(\mathbf{k}, \varepsilon - \mu) + i\pi B(\mathbf{k}, \mu - \varepsilon), \quad (11.116)$$

в которой \mathcal{P} означает, что интегралы берутся в смысле главного значения Коши.

Используя определения (11.104) и (11.105) функций $A(\mathbf{k}, \epsilon)$ и $B(\mathbf{k}, \epsilon)$, видим, что эти функции действительные. Поэтому мнимая часть функции $G(\mathbf{k}, \epsilon)$, согласно (11.116), равна

$$\text{Im } G(\mathbf{k}, \epsilon) = -\pi A(\mathbf{k}, \epsilon - \mu) + \pi B(\mathbf{k}, \mu - \epsilon). \quad (11.117)$$

Как отмечалось выше, энергии ϵ_n^{N+1} и ϵ_n^{N-1} , будучи энергиями возбуждения, обязательно положительные, а, следовательно, функции $A(\mathbf{k}, \epsilon)$ и $B(\mathbf{k}, \epsilon)$ обращаются в нуль при $\epsilon < 0$. Следовательно, согласно (11.117),

$$\text{Im } G(\mathbf{k}, \epsilon) = \begin{cases} -\pi A(\mathbf{k}, \epsilon - \mu) & \text{при } \epsilon > \mu, \\ \pi B(\mathbf{k}, \mu - \epsilon) & \text{при } \epsilon < \mu. \end{cases} \quad (11.118)$$

Поскольку, в силу самих определений функций A и B , они принимают либо положительные, либо равные нулю значения, то, согласно (11.118), мнимая часть функции $G(\mathbf{k}, \epsilon)$ меняет знак при $\epsilon = \mu$. Если функции A и B не обращаются в нуль одновременно при $\epsilon = \mu$, то в $\text{Im } G(\mathbf{k}, \epsilon)$ имеет место разрыв при $\epsilon = \mu$.

Реальную часть функции $G(\mathbf{k}, E)$, согласно (11.116) и (11.118), можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \text{Re } G(\mathbf{k}, \epsilon) &= \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{A(\mathbf{k}, \epsilon') d\epsilon'}{\epsilon - \epsilon' - \mu} + \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{B(\mathbf{k}, \epsilon') d\epsilon'}{\epsilon + \epsilon' - \mu} = \\ &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\text{Im } G(\mathbf{k}, \epsilon' + \mu) d\epsilon'}{\epsilon - \epsilon' - \mu} + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\text{Im } G(\mathbf{k}, \mu - \epsilon') d\epsilon'}{\epsilon + \epsilon' - \mu}. \end{aligned} \quad (11.119)$$

Подставляя ω вместо $\epsilon' + \mu$ в первый интеграл и вместо $\omega = \mu - \epsilon'$ во второй интеграл, из (11.119) получаем

$$\text{Re } G(\mathbf{k}, \epsilon) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_\mu^\infty \frac{\text{Im } G(\mathbf{k}, \omega) d\omega}{\omega - \epsilon} - \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^\mu \frac{\text{Im } G(\mathbf{k}, \omega) d\omega}{\omega - \epsilon}. \quad (11.120)$$

Эта формула связывает реальную и мнимую части функции $G(\mathbf{k}, \epsilon)$. Она называется дисперсионным соотношением, или соотношением Крамерса — Кронига (из-за сходства с соотношением, полученным Крамерсом и Кронигом в их работе по теории дисперсии оптических сред).

§ 9. Средние значения операторов чисел заполнения и существование сферы Ферми

Как было показано в § 4 гл. 3, в основном состоянии свободного электронного газа, если межэлектронным кулоновским взаимодействием пренебречь, все электроны занимают состояния, лежащие в \mathbf{k} -пространстве внутри сферы радиусом k_F , называемой сферой Ферми.

Иначе говоря, можно использовать формулу (11.70), согласно которой

$$\langle \Phi_0 | n_k | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} 1 & \text{при } k < k_F, \\ 0 & \text{при } k > k_F. \end{cases} \quad (11.121)$$

Здесь n_k — оператор числа заполнения частиц в состоянии k , определяемый формулой [см. (2.57)]:

$$n_k = c_k^\dagger c_k \quad (11.122)$$

(на самом деле k означает $k\sigma$). Формула (11.121) — это формула для средних значений оператора числа заполнения частиц в состоянии k для однодетерминантной функции Φ_0 .

Если учитывать взаимодействие между электронами, то волновая функция Ψ_0 основного состояния представляется бесконечной суммой однодетерминантных функций, причем некоторые из них содержат функцию данного одноэлектронного состояния k , а другие — не содержат. Поэтому среднее значение оператора n_k для Ψ_0 не будет равным 0 или 1, как в случае невзаимодействующей системы, а будет некоторым числом, заключенным между 0 и 1.

Вместе с тем и для взаимодействующей и для невзаимодействующей систем среднее значение оператора n_k для основного состояния Ψ_0 дается формулой

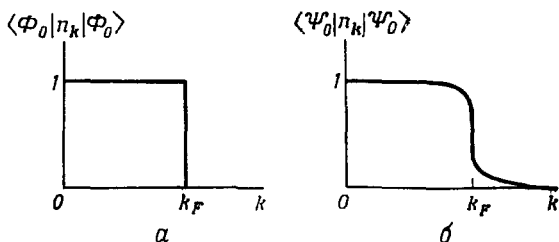
$$\langle \Psi_0 | n_k | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | c_k^\dagger c_k | \Psi_0 \rangle = -i \lim_{t \rightarrow -0} G(k, t). \quad (11.123)$$

Она следует из формулы (11.66), определяющей функцию $G(k, t)$. Ограничиваться отрицательными значениями t необходимо, чтобы иметь требуемый порядок операторов: $c_k^\dagger c_k$. Из (11.123) и (11.76) немедленно вытекает формула (11.121) в случае невзаимодействующей системы ($G = G_0$).

Функция $\langle \Phi_0 | n_k | \Phi_0 \rangle$, показанная на фиг. 11 1, а, имеет скачок при $k = k_F$ от 1 до 0. Этот скачок недвусмысленно показывает, что существует сфера Ферми в случае невзаимодействующей системы. В случае же взаимодействующих электронов, казалось бы, можно было ожидать, что данный скачок должен как-то замазаться, т. е. что для них понятие сферы Ферми теряет смысл. Подробное исследование этого вопроса¹⁾ с привлечением теории функций Грина, однако, показывает, что даже в случае взаимодействующих электронов скачок при $k = k_F$ в функции (11.123) будет существовать, если только система нормальная (т. е. несверхпроводящая). Функция $\langle \Psi_0 | n_k | \Psi_0 \rangle$ пока-

¹⁾ Строгое математическое доказательство этого утверждения не простое, и мы на нем не останавливаемся [См. книгу: Roman P., Advanced Quantum Theory, Addison Wesley, Reading, Mass., 1965, p. 464.]

зана на фиг. 11.1, б; она имеет скачок, но он меньше по величине, чем в случае системы невзаимодействующих электронов. Положение скачка указывает, что в \mathbf{k} -пространстве имеется сфера Ферми. Можно сказать, что взаимодействующая система электронов «помнит», что она произошла от невзаимодействующей системы.



Фиг. 11.1. Зависимость среднего значения оператора числа частиц $n_{\mathbf{k}}$ от \mathbf{k} (схематично).

а—основное состояние Φ_0 невзаимодействующей системы; б—основное состояние Ψ_0 взаимодействующей системы. Распределение изотропно в обоих случаях.

Среднее значение оператора $n_{\mathbf{k}}$, как мы это теперь покажем, можно также выразить через функцию $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$. Согласно (11.69), имеем

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\varepsilon t) G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.124)$$

Интеграл в (11.124) можно преобразовать в интеграл по некоторой контуре на комплексной плоскости ε :

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_C \exp(-i\varepsilon t) G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.125)$$

При $t < 0$ контур C состоит из действительной оси и бесконечного полукруга, расположенного в верхней полуплоскости. На полукруге радиусом R в верхней полуплоскости

$$\begin{aligned} \exp(-i\varepsilon t) &= \exp[-itR(\cos\theta + i\sin\theta)] = \\ &= \exp(-itR\cos\theta) \exp(tR\sin\theta). \end{aligned}$$

Так как $\sin\theta$ — положительная величина, а t — отрицательная, то $\exp(-i\varepsilon t)$ при $R \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Следовательно, при $R \rightarrow \infty$ и $t < 0$ контурный интеграл (11.125) превращается в интеграл (11.124), берущийся по действительной оси. Подставляя (11.125) в (11.123) и переходя к пределу $t \rightarrow -0$, получаем

$$\langle \Psi_0 | n_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2\pi} \int_C G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.126)$$

Формула (11.126) нам пригодится в следующем параграфе. Как легко видеть, она дает правильные результаты в случае невзаимодействующей системы. Согласно (11.84), имеем

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} \quad \text{при } k > k_F, \quad (11.127)$$

здесь полюс функции $(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta)^{-1}$ расположен вне контура C . Поэтому

$$\langle \Phi_0 | n_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad \text{при } k > k_F. \quad (11.128)$$

Аналогично рассуждая, имеем

$$G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\eta} \quad \text{при } k < k_F, \quad (11.129)$$

причем полюс функции $(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\eta)^{-1}$ теперь лежит внутри контура C и вычет в этом полюсе равен единице. Следовательно,

$$\langle \Phi_0 | n_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle = 2\pi i \left(-\frac{i}{2\pi} \right) = 1 \quad \text{при } k < k_F. \quad (11.130)$$

§ 10. Энергия основного состояния

В настоящем параграфе мы выведем одну важную формулу для энергии основного состояния (или фактически для корреляционной энергии) в случае взаимодействующего свободного электронного газа. Оказывается, энергию основного состояния можно выразить через функцию $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$.

Гамильтониан рассматриваемой системы является суммой¹⁾

$$H = H_0 + H' \quad (11.131)$$

нулевого гамильтониана

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \quad (11.132)$$

и гамильтониана взаимодействия

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | v | \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \rangle c_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_3} c_{\mathbf{k}_4}. \quad (11.133)$$

¹⁾ Это более простая запись формул (3.51) и (3.59). Напомним читателю, что в настоящей главе индекс \mathbf{k} используется вместо комбинированного индекса $\mathbf{k}\sigma$, так что сумма по \mathbf{k} включает в себя сумму по двум значениям спиновой переменной. Читатель должен помнить, кроме того, что в данной главе $\hbar = 1$, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$.

Обращаясь к антикоммутиационным соотношениям (2.53) — (2.55), легко убедиться в справедливости формулы

$$\begin{aligned} \sum_k c_k^\dagger [H_0, c_k] &= \sum_k (c_k^\dagger H_0 c_k - c_k^\dagger c_k H_0) = \\ &= \sum_k \sum_{k'} e_{k'} (c_k^\dagger c_{k'}^\dagger c_{k'} c_k - c_k^\dagger c_k c_{k'}^\dagger c_{k'}) = \\ &= \sum_k \sum_{k'} e_{k'} [-c_k^\dagger c_{k'}^\dagger c_k c_{k'} + c_k^\dagger (c_{k'}^\dagger c_{k'} - \delta_{kk'}) c_{k'}] = \\ &= - \sum_k e_k c_k^\dagger c_k = -H_0 \end{aligned} \quad (11.134)$$

и формулы

$$\begin{aligned} \sum_k c_k^\dagger [H', c_k] &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_1 k_2 | v | k_3 k_4 \rangle \times \\ &\quad \times (c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} c_k - c_k^\dagger c_k c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3}). \end{aligned} \quad (11.135)$$

Используя (2.53) — (2.55), имеем

$$\begin{aligned} c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} c_k &= c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} c_k = c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger (\delta_{kk_2} - c_k c_{k_2}^\dagger) c_{k_4} c_{k_3} = \\ &= c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} \delta_{kk_2} - c_k^\dagger (\delta_{kk_1} - c_k c_{k_1}^\dagger) c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} = c_k^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} \delta_{kk_2} - \\ &\quad - c_k^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} \delta_{kk_1} + c_k^\dagger c_k c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3}. \end{aligned} \quad (11.136)$$

Подставляя (11.136) в (11.135), получаем

$$\begin{aligned} \sum_k c_k^\dagger [H', c_k] &= \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \langle k_1 k_2 | v | k_3 k_4 \rangle \times \\ &\quad \times (c_{k_2}^\dagger c_{k_1}^\dagger c_{k_4} c_{k_3} - c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4} c_{k_3}) = -2H'. \end{aligned} \quad (11.137)$$

Объединяя (11.134) и (11.137), имеем формулу

$$\sum_k \langle \Psi_0 | c_k^\dagger [H, c_k] | \Psi_0 \rangle = - \langle \Psi_0 | H_0 + 2H' | \Psi_0 \rangle, \quad (11.138)$$

из которой непосредственно следует формула для энергии основного состояния:

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | 2H_0 + 2H' | \Psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle - \frac{1}{2} \sum_k \langle \Psi_0 | c_k^\dagger [H, c_k] | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (11.139)$$

Получив (11.139), мы закончили подготовительную работу, необходимую для того, чтобы выразить энергию основного состояния E через функцию $G(\mathbf{k}, \epsilon)$. Используя (11.122) и (11.132),

находим

$$\langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle \Psi_0 | n_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \int_C G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.140)$$

Уравнение движения (5.15) для гейзенберговского оператора $c_{\mathbf{k}}(t)$ имеет вид

$$[H, c_{\mathbf{k}}(t)] = -i \frac{dc_{\mathbf{k}}(t)}{dt}. \quad (11.141)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} [H, c_{\mathbf{k}}(t)] | \Psi_0 \rangle &= \\ &= -i \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \frac{dc_{\mathbf{k}}(t)}{dt} | \Psi_0 \rangle = -\frac{d}{dt} G(\mathbf{k}, t) \text{ при } t < 0. \end{aligned} \quad (11.142)$$

Из (11.142) и (11.125) получаем

$$\langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} [H, c_{\mathbf{k}}] | \Psi_0 \rangle = -\lim_{t \rightarrow -0} \frac{d}{dt} G(\mathbf{k}, t) = -\frac{i}{2\pi} \int_C G(\mathbf{k}, \varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (11.143)$$

Подставляя (11.140) и (11.143) в (11.139), приходим к следующей важной формуле:

$$E = -\frac{i}{4\pi} \sum_{\mathbf{k}} \int_C (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon) G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon. \quad (11.144)$$

Переходя в (11.144) от суммы к интегралу, а также *учитывая множитель 2 от суммы по спинам* (см. § 3 настоящей главы), получаем окончательную формулу:

$$E = -\frac{i\Omega}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} \int_C (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon) G(\mathbf{k}, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (11.145)$$

причем здесь $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2m$ в случае системы свободного электронного газа.

Формула (11.145) точная. Отметим, что при ее выводе мы нигде не использовали то, что межэлектронное взаимодействие кулоновское. Таким образом, формула (11.145) верна для *любого* двухчастичного взаимодействия; от вида взаимодействия в (11.145) зависит только вид функции $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$. Нетрудно убедиться непосредственной проверкой, что формула (11.145) справедлива также и в случае системы невзаимодействующих электронов, когда $G(\mathbf{k}, \varepsilon) = G_0(\mathbf{k}, E)$ [см. (11.84)]. Тогда имеем

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon) G_0(\mathbf{k}, \varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta} \text{ при } k > k_F, \quad (11.146)$$

причем функция $(\epsilon_k + \epsilon)(\epsilon - \epsilon_k + i\eta)^{-1}$ не имеет полюса внутри контура C . Вместе с тем имеем

$$(\epsilon_k + \epsilon)G_0(\mathbf{k}, \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\epsilon_k + \epsilon}{\epsilon - \epsilon_k - i\eta} \quad \text{при } k < k_F, \quad (11.146a)$$

причем функция $(\epsilon_k + \epsilon)(\epsilon - \epsilon_k - i\eta)^{-1}$ имеет простой полюс в точке $\epsilon = \epsilon_k + i\eta$ внутри контура C . Вычет функции (11.146a) в данном полюсе равен $2\epsilon_k + i\eta$, т. е. $2\epsilon_k$ в пределе $\eta \rightarrow +0$. Таким образом, энергия основного состояния для невзаимодействующей системы электронов дается формулой

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{i\Omega}{(2\pi)^4} \int_C d\mathbf{k} \int (\epsilon_k + \epsilon) G_0(\mathbf{k}, \epsilon) d\epsilon = \\ &= -\frac{i\Omega}{(2\pi)^4} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 (2\pi i) (2\epsilon_k) dk = \frac{\Omega}{10\pi^2 m} k_F^5. \end{aligned} \quad (11.147)$$

Это в точности формула, к которой легко прийти, основываясь на элементарных соображениях.

Формула (11.145) на самом деле справедлива в более широкой области, чем та, которую можно гарантировать из приведенного ее вывода. Так, она применима в случае многоэлектронной системы в металле, в котором одноэлектронные функции являются обычными блоховскими функциями (см. § 3 гл. 7), при условии, что $G(\mathbf{k}, \epsilon)$ определяется (11.66). Одноэлектронные энергии ϵ_k не будут равны $k^2/2m$. Вычислить энергии ϵ_k и функцию $G(\mathbf{k}, \epsilon)$ для всех \mathbf{k} практически невозможно из-за того, что это требует колоссального объема вычислений (расчет столь же труден, как и расчет корреляционной энергии, см. гл. 9).

В оставшихся двух параграфах настоящей главы мы остановимся кратко на обсуждении двух методов, позволяющих в принципе находить функции Грина. Ими часто пользуются при рассмотрении идеализированных систем или при разработке важных приближений.

§ 11. Построение разложения функций Грина по теории возмущений

Пожалуй, самый распространенный¹⁾ способ исследования функций Грина состоит в построении для них разложений по теории возмущений с последующим привлечением теории фейн-

¹⁾ Иногда развивают теорию функций Грина, вообще не выходя за рамки теории возмущений. Так, например, сделано в книге Маттука (*Mattuck R, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, McGraw-Hill, New York*), где интересно и доступно излагается такой подход. (Имеется перевод: *Р. Маттук, Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел, изд-во «Мир», 1969, — Прим. перев.*)

мановских диаграмм. Такая теория функций Грина развивается в полной аналогии с теорией энергии основного состояния, подробно изложенной в предыдущих главах данной книги. Ниже мы не будем приводить подробно всех вычислений, а остановимся только на пояснении самых основных моментов теории и укажем на отличия этой теории от теории основного состояния.

Мы снова воспользуемся адиабатической гипотезой, обсужденной в гл. 6. Однако теперь будем интегрировать по положительным и отрицательным временам t , а потому операторы взаимодействия будем умножать на экспоненциальные множители вида $e^{-\alpha|t|}$, где α — малое положительное число, которое в конце выкладки нужно положить равным нулю. Таким образом, возьмем следующий гамильтониан:

$$H(t) = H_0 + H'(t) = H_0 + e^{-\alpha|t|}H', \quad (11.148)$$

зависящий от времени. Он превращается в обычный невременной гамильтониан (11.131) при $t = 0$ и в нулевой гамильтониан H_0 при $t \rightarrow \pm\infty$. Как и в теории основного состояния, будем считать гамильтониан $H'(t)$ возмущением.

До сих пор в настоящей главе все операторы рассматривались в гейзенберговском представлении, здесь же (как в гл. 6 и 7) перейдем к представлению взаимодействия. Прежде всего покажем, что операторы $O_H(t)$ и $O_I(t)$, представляющие произвольный оператор O в гейзенберговском представлении и представлении взаимодействия соответственно, связаны друг с другом формулой

$$O_H(t) = U^\dagger(t, 0) O_I(t) U(t, 0), \quad (11.149)$$

где $U(t, t')$ — оператор динамической эволюции, определяемый (5.24):

$$\Psi_I(t) = U(t, t') \Psi_I(t'). \quad (11.150)$$

Действительно, для произвольной волновой функции $\Psi_n(t)$ имеем формулу

$$\Psi_{nI}(t) = U(t, 0) \Psi_{nI}(0) = U(t, 0) \Psi_{nH}. \quad (11.151)$$

Она справедлива потому, что, согласно (5.12) и (6.12), при $t=0$ волновая функция одинакова в любом представлении. Мы знаем (см. приложение II), что матричный элемент оператора $O(t)$, взятый между двумя волновыми функциями $\Psi_n(t)$ и $\Psi_m(t)$, имеет одинаковое значение во всех представлениях. Следовательно, используя (11.151), имеем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{mI}(t) | O_I(t) | \Psi_{nI}(t) \rangle &= \langle \Psi_{mH} | U^\dagger(t, 0) O_I(t) U(t, 0) | \Psi_{nH} \rangle = \\ &= \langle \Psi_{mH} | O_H(t) | \Psi_{nH} \rangle. \end{aligned} \quad (11.152)$$

Формула (11.152) справедлива при любых функциях Ψ_{nH} , Ψ_{mH} , и поэтому из (11.152) сразу следует формула (11.149)¹⁾.

Функция Грина $G(\mathbf{k}, t)$ при $t > 0$ дается формулой (11.66):

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Psi_0 | c_{\mathbf{k}H}(t) c_{\mathbf{k}H}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle, \quad (11.153)$$

где Ψ_0 — функция основного состояния системы при $t = 0$ (имеющая одинаковый вид во всех представлениях). Используя формулу (11.149), можно сразу заключить, что

$$c_{\mathbf{k}H}^\dagger(0) = c_{\mathbf{k}I}^\dagger(0), \quad (11.154)$$

$$c_{\mathbf{k}H}(t) = U^\dagger(t, 0) c_{\mathbf{k}I}(t) U(t, 0). \quad (11.155)$$

Кроме того, если вспомнить формулу (6.14)

$$\Psi_0 = U(0, -\infty) \Phi_0, \quad (11.156)$$

в которой Φ_0 — основное состояние невзаимодействующей системы (т. е. основное состояние Ψ_0 при $t \rightarrow -\infty$), то при $t > 0$ из (11.153) легко получить формулу

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Phi_0 | U^\dagger(0, -\infty) U^\dagger(t, 0) c_{\mathbf{k}I}(t) U(t, 0) c_{\mathbf{k}I}^\dagger(0) U(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle. \quad (11.157)$$

Рассмотрим теперь так называемую S -матрицу, формальное определение которой следующее:

$$S = U(\infty, -\infty). \quad (11.158)$$

Если учесть свойства (5.27) — (5.29) и (5.31) динамического оператора $U(t, t')$, то сразу можно получить формулы:

$$S = U(\infty, 0) U(0, -\infty), \quad (11.159)$$

$$S^\dagger = U(-\infty, 0) U(0, \infty). \quad (11.160)$$

Таким образом,

$$U(-\infty, 0) = U^\dagger(0, -\infty) = S^\dagger U^\dagger(0, \infty) = S^\dagger U(\infty, 0), \quad (11.161)$$

$$U^\dagger(0, -\infty) U^\dagger(t, 0) = S^\dagger U(\infty, 0) U(0, t) = S^\dagger U(\infty, t). \quad (11.162)$$

¹⁾ В правильности формулы (11.149) совсем легко убедиться в случае, когда H явно не зависит от времени (т. е. для консервативной системы). Тогда оператор $U(t, t')$ можно представить [см. (5.36)] в виде

$$U(t, t') = \exp(iH_0 t) \exp[-iH(t-t')] \exp(-iH_0 t').$$

Следовательно, вместо (11.149) имеем

$$O_H(t) = \exp[i(H-H_0)t] O_I(t) \exp[-i(H-H_0)t] = \exp(iH't) O_I(t) \exp(-iH't).$$

Последняя формула непосредственно следует из (5.13) и (5.20). Наш гамильтониан (11.148) явно зависит от времени, но формула (11.149) все равно справедлива для него.

Подставляя последние формулы в формулу (11.157), при $t > 0$ получаем следующую формулу:

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Phi_0 | S^\dagger U(\infty, t) c_{\mathbf{k}1}(t) U(t, 0) c_{\mathbf{k}1}^\dagger(0) U(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle. \quad (11.163)$$

В гл. 6 не возникало необходимости рассматривать положительные значения t . В настоящем параграфе мы предполагаем, что взаимодействие медленно включается, начиная с момента $t = -\infty$, и затем медленно выключается, кончая моментом $t = +\infty$ (процедура включения и выключения описывается временной функцией $e^{-\alpha|t|}$). Таким образом, основное состояние Φ_0 снова переходит в основное состояние Φ_0 с точностью до множителя, по модулю равного единице. Другими словами, можно положить

$$S\Phi_0 = e^{i\phi}\Phi_0, \quad (11.164)$$

и поэтому

$$e^{i\phi} = \langle \Phi_0 | S | \Phi_0 \rangle. \quad (11.165)$$

Таким образом, при $t > 0$ мы имеем следующую формулу:

$$G(\mathbf{k}, t) = - \frac{i \langle \Phi_0 | U(\infty, t) c_{\mathbf{k}1}(t) U(t, 0) c_{\mathbf{k}1}^\dagger(0) U(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | S | \Phi_0 \rangle}. \quad (11.166)$$

Обратимся теперь к формуле (5.52):

$$U(t, t') = P \exp \left[-i \int_{t'}^t H_1(t_1) dt_1 \right]. \quad (11.167)$$

В ней гамильтониан $H_1(t)$ [см. (7.17)] — это просто запись гамильтониана $H'e^{-\alpha|t|}$ в представлении взаимодействия. Следовательно,

$$H_1(t) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | v | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \rangle c_{\mathbf{k}_1 1}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}_2 1}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}_4 1}(t) c_{\mathbf{k}_3 1}(t) e^{-\alpha|t|}. \quad (11.168)$$

Отметим, что, согласно (11.168), $H_1(t)$ — сумма операторных слагаемых, каждое из которых содержит произведение *четырёх* (т. е. четного числа) операторов рождения и уничтожения. Поэтому можно написать

$$T \{ H_1(t_1) H_1(t_2) \} = \begin{cases} H_1(t_1) H_1(t_2) & \text{при } t_1 > t_2, \\ H_1(t_2) H_1(t_1) & \text{при } t_2 > t_1. \end{cases} \quad (11.169)$$

Здесь в формуле (11.169) в обоих случаях имеем знак плюс. Это получается потому, что, согласно самому определению [см. (11.11)], операцию T следует применять к произведению операторов рождения и уничтожения, а перестановка операторов

$H_I(t_1)$ и $H_I(t_2)$ связана с перестановкой четного числа операторов рождения и уничтожения.

Следовательно, в рассматриваемой ситуации операция сводится к операции P , так что (11.167) можно также записать в виде следующей формулы:

$$U(t, t') = T \exp \left[-i \int_{t'}^t H_I(t_1) dt_1 \right] \quad (11.170)$$

и, в частности,

$$S = T \exp \left[-i \int_{-\infty}^{\infty} H_I(t_1) dt_1 \right]. \quad (11.171)$$

Вернемся к формуле (11.166). В ней $t > 0$, и поэтому в подынтегральных выражениях отдельных членов разложения оператора $U(\infty, t)$ все промежуточные моменты времени будут большими t . Такие промежуточные моменты времени для оператора $U(t, 0)$ будут положительными, а для оператора $U(0, -\infty)$ отрицательными. Кроме того, учитывая свойства оператора $U(t, t')$, имеем

$$S = U(\infty, t) U(t, 0) U(0, -\infty). \quad (11.172)$$

Следовательно, можно написать

$$\begin{aligned} U(\infty, t) c_{k_1}(t) U(t, 0) c_{k_1}^\dagger U(0, -\infty) &= \\ &= T \{ c_{k_1}(t) c_{k_1}^\dagger(0) U(\infty, t) U(t, 0) U(0, -\infty) \} = \\ &= T \{ c_{k_1}(t) c_{k_1}^\dagger(0) S \}. \end{aligned} \quad (11.173)$$

Таким образом, окончательно имеем формулу

$$G(k, t) = - \frac{i \langle \Phi_0 | T \{ c_{k_1}(t) c_{k_1}^\dagger(0) S \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | S | \Phi_0 \rangle}. \quad (11.174)$$

Хотя мы и предположили, что $t > 0$, легко показать, что выведенная формула (11.174) остается справедливой также и при $t < 0$. Так как S зависит от α , формулу (11.174), строго говоря, надо записывать следующим образом:

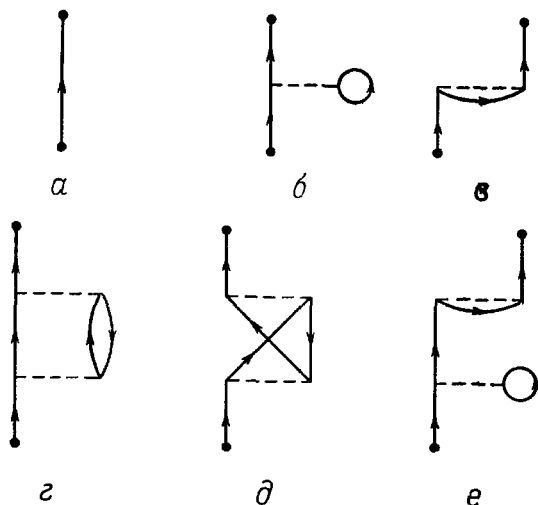
$$G(k, t) = -i \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle \Phi_0 | T \{ c_{k_1}(t) c_{k_1}^\dagger(0) S_\alpha \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | S_\alpha | \Phi_0 \rangle}. \quad (11.175)$$

Эта формула позволяет построить разложение по теории возмущений для функции $G(k, t)$, подобно тому, как формула (6.16) позволила легко построить разложение по теории возмущений для энергии основного состояния.

Если формулу (11.175) расписать подробнее, то мы получим

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \Phi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}1}(t) c_{\mathbf{k}1}^{\dagger}(0) H_1(t_1) \dots H_1(t_n) \} | \Phi_0 \rangle}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \Phi_0 | T \{ H_1(t_1) \dots H_1(t_n) \} | \Phi_0 \rangle}, \quad (11.176)$$

в этой формуле в числителе слагаемое с $n = 0$ просто равно $\langle \Phi_0 | T \{ c_{\mathbf{k}1}(t) c_{\mathbf{k}1}^{\dagger}(0) \} | \Phi_0 \rangle$, а в знаменателе слагаемое с $n = 0$ равно единице.



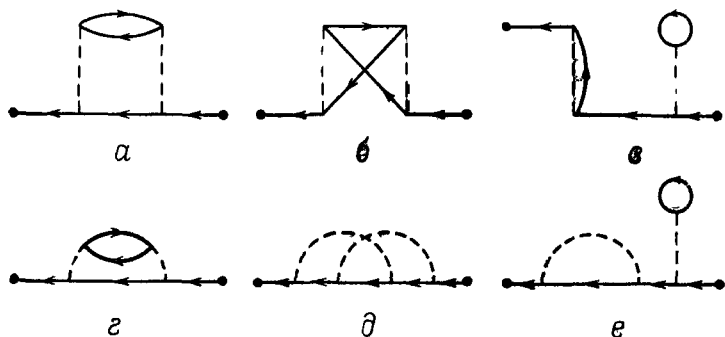
Фиг. 11.2. Типы диаграмм, изображающих слагаемые в числителе функции $G(\mathbf{k}, t)$, определяемой выражением (11.176).

a —нулевого порядка, $б, в$ —первого порядка; $г-e$ —второго порядка.

Рассуждая так же, как в теории энергии основного состояния, мы можем отдельные слагаемые в числителе и в знаменателе формулы (11.176) представить фейнмановскими диаграммами. Для знаменателя эти диаграммы будут в точности диаграммами, которые мы изучили в гл. 7, так как различие в пределах интегралов для величин $U_{\alpha}(t, -\infty)$ и S_{α} никак не влияет на рассуждения гл. 7. Для числителя диаграммы будут другими, хотя и похожими на диаграммы, изученные в гл. 7: у них будет обязательно по два дополнительных свободных вертекса (т. е. по две точки, к которым не прикреплены линии взаимодействия). Времена на этих вертексах будут 0 и t соответственно.

В каждом из них имеется по одной входящей или выходящей дырочной или частичной линии; эти линии изображают операторы $c_{k1}^{\dagger}(0)$ и $c_{k1}(t)$. Типы получаемых возможных диаграмм низших порядков показаны на фиг. 11.2 (свободные вертексы изображены жирными точками). Диаграмма нулевого порядка очевидным образом представляет функцию $G_0(k, t)$.

Для рассматриваемых диаграмм справедлива теорема о связных диаграммах. Согласно этой теореме, в формуле



Фиг. 11.3. Два альтернативных способа изображения диаграмм второго порядка, представленных на фиг. 11.2.

(11.176) можно отбросить знаменатель при условии, что в числителе этой формулы мы оставим вклады только от связных диаграмм (все диаграммы на фиг. 11.2 связные).

Следует заметить, что диаграммы можно изображать по-разному и, наверное, имеется почти столько же способов их изображения, сколько авторов по этому предмету.

Вот тривиальный пример. Временную ось можно изобразить идущей в горизонтальном направлении, что часто и делают, а не в вертикальном направлении (см. фиг. 11.3, а — в, на которых изображены те же самые диаграммы, что и на фиг. 11.2). Кроме того, конечно, можно по-разному искривлять линии на диаграммах, изображать их меньшими или большими, но обязательно сохранять при этом общую топологию диаграммы. Например, примыкающие друг к другу частичные и дырочные линии можно изображать как плавно продолжающие друг друга (направления их стрелок согласуются). Тогда линии взаимодействия приходится искривлять, чтобы они действительно могли соединять требуемые вертексы. На фиг. 11.3, г — е изображены те же самые диаграммы, что и на фиг. 11.2, но они нарисованы теперь именно так, как мы только что сказали. (Важно заметить, что даже в тех случаях, когда нет необходимости искривлять линии взаимодействия, как, например, для диаграммы на

фиг. 11.3, г, часто диаграммы изображают с искривленными линиями взаимодействия.) Имеются и другие условности, которых придерживаются авторы при изображении диаграмм; о них можно узнать из соответствующих книг и статей.

Хотя здесь мы занимались исключительно функцией $G(\mathbf{k}, t)$, но, разумеется, можно разложить в диаграммный ряд теории возмущений подобным образом функцию $G(\mathbf{k}, \epsilon)$, а также и более общие функции $G(\mathbf{k}t, \mathbf{k}'t')$ и $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$.

§ 12. Уравнение движения для одночастичной функции Грина

Второй способ исследования функций Грина состоит в изучении специально составленных для них соответствующих уравнений движения. Однако этот способ не простой, так как уравнение движения для одночастичной функции Грина содержит двухчастичную функцию Грина, для двухчастичной — трехчастичную и т. д.¹⁾ Поэтому задача сводится к исследованию бесконечной системы зацепленных друг с другом уравнений движения. Разумеется, данное исследование удастся провести, используя только приближения или рассматривая идеализированные модельные многочастичные системы.

В § 7 настоящей главы был уже дан вывод уравнения движения для функции $G_0(\mathbf{k}, t)$ в случае системы невзаимодействующих свободных электронов. В настоящем параграфе приведем вывод уравнения движения для функции Грина $G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ с учетом спиновых переменных в случае системы взаимодействующего свободного электронного газа (впрочем, рассуждения применимы и к другим системам, в частности, к обладающим межчастичными взаимодействиями общего вида, а не только кулоновским взаимодействием).

Мы снова будем работать в гейзенберговском представлении (как везде в настоящей главе, за исключением предыдущего параграфа). Согласно формулам из § 8 гл. 2 и § 2 настоящей главы, наш гамильтониан (11.131) можно записать следующим образом:

$$H = H_0 + H' = - \int \psi^\dagger(\mathbf{x}, t) \frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} + \\ + \frac{1}{2} \iint \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (11.177)$$

Согласно (5.15), уравнение движения гейзенберговского оператора $\psi(\mathbf{x}, t)$ имеет вид

$$[H, \psi(\mathbf{x}, t)] = -i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t). \quad (11.178)$$

¹⁾ Если рассматривается действительно взаимодействующая многочастичная система. — *Прим. перев.*

Рассчитаем коммутатор оператора $\psi(\mathbf{x}', t)$ с нулевым гамильтонианом. Используя (11.177), получаем

$$\begin{aligned} [H_0, \psi(\mathbf{x}, t)] &= -\frac{1}{2m} \int [\psi^\dagger(\mathbf{x}', t) \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)] d\mathbf{x}' = \\ &= \frac{1}{2m} \int \{\psi^\dagger(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)\} \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (11.179)$$

Так как оператор ∇'^2 действует только на функцию $\psi(\mathbf{x}', t)$, имеем

$$\begin{aligned} [\psi^\dagger(\mathbf{x}', t) \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)] &= \\ &= \psi^\dagger(\mathbf{x}', t) \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t) \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t) \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t) = \\ &= -\{\psi^\dagger(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)\} \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t). \end{aligned} \quad (11.180)$$

Здесь было использовано антикоммутационное соотношение

$$\{\psi(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)\} = 0. \quad (11.181)$$

Другое антикоммутационное соотношение [см. (11.10)] дает

$$\{\psi^\dagger(\mathbf{x}', t), \psi(\mathbf{x}, t)\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (11.182)$$

Подставляя (11.182) в (11.179), получаем

$$\begin{aligned} [H_0, \psi(\mathbf{x}, t)] &= \frac{1}{2m} \int \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla'^2 \psi(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' = \\ &= \frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (11.183)$$

Рассчитаем теперь коммутатор оператора $\psi(\mathbf{x}, t)$ с оператором взаимодействия. Используя (11.177), имеем

$$\begin{aligned} [H', \psi(\mathbf{x}, t)] &= \frac{1}{2} \iint [\psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \times \\ &\quad \times \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t); \psi(\mathbf{x}, t)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (11.184)$$

Обращаясь снова к антикоммутационным соотношениям, легко провести следующие вычисления:

$$\begin{aligned} &[\psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t); \psi(\mathbf{x}, t)] = \\ &= \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) - \\ &\quad - \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) = \\ &= -\psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) + \\ &\quad + \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) - \\ &\quad - \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) = \\ &= \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) - \\ &\quad - \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t). \end{aligned} \quad (11.185)$$

Таким образом, для антикоммутиатора (11.184) будем иметь формулу

$$\begin{aligned}
 [H', \psi(\mathbf{x}, t)] &= \\
 &= \frac{1}{2} \iint \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \\
 &\quad - \frac{1}{2} \iint \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\
 &= \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 - \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t) v(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, t) \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}_2 = \\
 &= - \int v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}_1. \quad (11.186)
 \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались тем, что

$$v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = v(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (11.187)$$

Подставляя (11.183) и (11.186) в (11.178), получаем искомое операторное уравнение движения

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) &= - \frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + \\
 &\quad + \int v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}_1. \quad (11.188)
 \end{aligned}$$

Как легко видеть, мы имеем очевидное соотношение [ср. (11.15)]:

$$\begin{aligned}
 T \{ \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} &= \\
 &= \theta(t - t') \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') - \theta(t' - t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \psi(\mathbf{x}, t), \quad (11.189)
 \end{aligned}$$

из которого, используя (11.92), получаем

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} T \{ \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} &= \\
 &= \theta(t - t') \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') + \frac{\partial \theta(t - t')}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') - \\
 &\quad - \theta(t' - t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} - \frac{\partial \theta(t' - t)}{\partial t} \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \psi(\mathbf{x}, t) = \\
 &= T \left\{ \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \right\} + \{ \psi(\mathbf{x}, t), \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} \delta(t - t') = \\
 &= T \left\{ \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \right\} + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (11.190)
 \end{aligned}$$

Таким образом, подставляя (11.188) в (11.190), находим

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | \Psi_0 \rangle = \\
 = i \langle \Psi_0 | T \left\{ \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \right\} | \Psi_0 \rangle + i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') = \\
 = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | \Psi_0 \rangle + \\
 + \langle \Psi_0 | \int v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) T \{ \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} d\mathbf{x}_1 | \Psi_0 \rangle + \\
 + i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'), \quad (11.191)
 \end{aligned}$$

причем здесь оператор ∇^2 действует только на $\psi(\mathbf{x}, t)$.

Используя определение одночастичной функции Грина (11.12), уравнение (11.191) можно записать по-другому:

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = -\frac{1}{2m} \nabla^2 G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') - \\
 - i \int v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) \langle \Psi_0 | T \{ \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | \Psi_0 \rangle d\mathbf{x}_1 + \\
 + \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (11.192)
 \end{aligned}$$

По определению ¹⁾ двухчастичная функция Грина равна

$$\begin{aligned}
 K(\mathbf{x}_1 t_1, \mathbf{x}_2 t_2; \mathbf{x}_3 t_3, \mathbf{x}_4 t_4) = \\
 = \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{x}_1, t_1) \psi(\mathbf{x}_2, t_2) \psi^\dagger(\mathbf{x}_3, t_3) \psi^\dagger(\mathbf{x}_4, t_4) \} | \Psi_0 \rangle. \quad (11.193)
 \end{aligned}$$

Формулой (11.193) можно воспользоваться для преобразования формулы (11.192), если ввести обозначение $\psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t_+)$ для $\psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t)$, где t_+ — величина, бесконечно мало отличающаяся от t и строго большая t (такое обозначение позволяет точно фиксировать правильный порядок полевых операторов в произведении), т. е. мы можем написать

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | T \{ \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | \Psi_0 \rangle = \\
 = \langle \Psi_0 | T \{ \psi(\mathbf{x}_1, t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, t_+) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \} | \Psi_0 \rangle = \\
 = K(\mathbf{x}_1 t, \mathbf{x}t; \mathbf{x}_1 t_+, \mathbf{x}'t'). \quad (11.194)
 \end{aligned}$$

Таким образом, уравнение движения для одночастичной функции Грина имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \left(i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2m} \nabla^2 \right) G(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') - \\
 - i \int v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}) K(\mathbf{x}_1 t, \mathbf{x}t; \mathbf{x}_1 t_+, \mathbf{x}'t') d\mathbf{x}_1. \quad (11.195)
 \end{aligned}$$

¹⁾ Иногда двухчастичную функцию Грина определяют иначе: в правой части пишут множитель (-1) или $(-i)$.

Когда взаимодействие между электронами отсутствует, т. е. $v = 0$, уравнение (11.195) превращается в уравнение для функции $G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2m} \nabla^2\right) G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (11.196)$$

Оно отличается от уравнения (10.109) для временной функции Грина одного электрона только тем, что теперь включены в рассмотрение спиновые переменные. Как видим, название функции Грина для функции $G_0(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t')$ действительно оправданно.

Когда есть взаимодействие между электронами, из (11.195) мы видим, что в уравнение движения для одночастичной функции Грина входит двухчастичная функция Грина. Аналогично рассуждая, можно показать, что уравнение движения для двухчастичной функции Грина содержит одночастичную и трехчастичную функции Грина [последняя определяется формулой, аналогичной формуле (11.193)] и т. д. Так можно прийти к бесконечной системе зацепленных уравнений, о которой говорилось выше.

Энергию системы можно также выразить в виде одной формулы через одночастичную и двухчастичную функции Грина. Однако не будем останавливаться на выводе этой формулы, так как более удобно энергию выражать только через одночастичную функцию Грина.

Отметим в заключение, что двухчастичная функция Грина позволяет исследовать *коллективные колебания* электронов в системе, которые (другими методами) мы рассматривали выше в гл. 4.

ЭРМИТОВЫ ОПЕРАТОРЫ

Оператор A^\dagger , задаваемый соотношением

$$\int f^* A g d\tau = \int (A^\dagger f)^* g d\tau, \quad (\text{I. 1})$$

где f и g — произвольные функции (такие, что рассматриваемый интеграл существует), называется *сопряженным*, или *эрмитово-сопряженным*, линейному¹⁾ оператору. В более компактных обозначениях имеем

$$\langle f | A | g \rangle = \langle A^\dagger f | g \rangle, \quad (\text{I. 2})$$

или, что то же самое,

$$\langle f | A | g \rangle = \langle g | A^\dagger | f \rangle^*, \quad (\text{I. 3})$$

поскольку

$$\int (A^\dagger f)^* g d\tau = \left(\int g^* A^\dagger f d\tau \right)^*. \quad (\text{I. 4})$$

Выведем некоторые свойства эрмитово-сопряженных операторов, полезные для вычислений.

1. Операция эрмитового сопряжения по отношению к эрмитово-сопряженному оператору является обратной, т. е.

$$(A^\dagger)^\dagger = A. \quad (\text{I. 5})$$

Из формулы (I. 3) имеем

$$\langle f | A | g \rangle = \langle g | A^\dagger | f \rangle^* = \langle f | (A^\dagger)^\dagger | g \rangle, \quad (\text{I. 6})$$

откуда следует (I. 5), так как f и g — произвольные функции.

2. Если c — число, то

$$c^\dagger = c^*, \quad (\text{I. 7})$$

поскольку, согласно (I. 3),

$$\langle f | c^\dagger | g \rangle = \langle g | c | f \rangle^* = \langle f | c^* | g \rangle. \quad (\text{I. 8})$$

3. Для любых двух операторов A и B имеем

$$(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger, \quad (\text{I. 9})$$

¹⁾ Линейным оператором называется такой оператор A , что

$$A(c_1 f + c_2 g) = c_1 A f + c_2 A g,$$

где c_1 и c_2 — постоянные.

поскольку

$$\begin{aligned}\langle f | (A + B)^\dagger | g \rangle &= \langle g | A + B | f \rangle^* = \langle g | A | f \rangle^* + \langle g | B | f \rangle^* = \\ &= \langle f | A^\dagger | g \rangle + \langle f | B^\dagger | g \rangle = \langle f | A^\dagger + B^\dagger | g \rangle.\end{aligned}\quad (\text{I. 10})$$

4. Для любых двух операторов A и B имеем

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger.\quad (\text{I. 11})$$

Отметим, что в (I. 11) изменен порядок сомножителей, поскольку, согласно (I. 2) и (I. 5),

$$\langle f | (AB)^\dagger | g \rangle = \langle ABf | g \rangle = \langle Bf | A^\dagger | g \rangle = \langle f | B^\dagger A^\dagger | g \rangle.\quad (\text{I. 12})$$

Оператор A называется *самосопряженным*, или *эрмитовым*, если

$$A = A^\dagger.\quad (\text{I. 13})$$

Согласно равенству (I. 3), для эрмитова оператора имеем

$$\langle f | A | g \rangle = \langle g | A | f \rangle^*.\quad (\text{I. 14})$$

Обратно, если (I. 14) справедливо при любых функциях f и g , то A — эрмитов оператор.

Легко видеть, что собственные значения эрмитова оператора вещественны. Предположим, что A — эрмитов оператор и для него

$$A\psi = \lambda\psi.\quad (\text{I. 15})$$

Тогда, если собственная функция ψ нормирована, согласно (I. 14), верно равенство

$$\lambda = \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle^* = \lambda^*,\quad (\text{I. 16})$$

откуда следует вещественность собственного значения λ .

В квантовой механике постулируется, что оператор, представляющий физическую величину, должен быть эрмитов. Собственные значения эрмитова оператора отвечают результатам измерений этой величины. В частности, легко показать, что оператор Гамильтона H данной системы эрмитов, а его собственные значения суть уровни энергии системы.

Другое важное свойство — собственные функции эрмитова оператора, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны. Пусть λ_1, λ_2 — собственные значения эрмитова оператора

$$A\psi_1 = \lambda_1\psi_1,\quad (\text{I. 17})$$

$$A\psi_2 = \lambda_2\psi_2,\quad (\text{I. 18})$$

причем $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Тогда имеем

$$\langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle = \lambda_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle\quad (\text{I. 19})$$

и

$$\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = \lambda_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle. \quad (\text{I. 20})$$

Из (I. 14) и (I. 16) следует

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | A | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle^* = \lambda_2^* \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \\ &= \lambda_2 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \lambda_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{I. 21})$$

откуда

$$(\lambda_1 - \lambda_2) \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0. \quad (\text{I. 22})$$

Поскольку $\lambda_1 \neq \lambda_2$, имеем

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0, \quad (\text{I. 23})$$

т. е. ψ_1, ψ_2 ортогональны.

Последнее утверждение неверно, если $\lambda_1 = \lambda_2$, т. е. если ψ_1, ψ_2 соответствуют вырожденному собственному значению. Тем не менее собственные функции, соответствующие вырожденному собственному значению, могут быть ортогонализированы (см., например, ВМ, стр. 47), поэтому, не нарушая общности, можно считать, что собственные функции эрмитова оператора образуют ортогональную систему.

В заключение стоит отметить одно простое обстоятельство, которое часто используется в данной книге, в особенности в гл. II. Если ψ — собственная функция эрмитова оператора A , принадлежащая собственному значению λ , так что равенство (I. 15) выполняется, а f — произвольная функция, тогда из равенств (I. 14) и (I. 16) следует

$$\langle \psi | A | f \rangle = \langle f | A | \psi \rangle^* = \lambda^* \langle f | \psi \rangle^* = \lambda \langle \psi | f \rangle. \quad (\text{I. 24})$$

УНИТАРНЫЕ ОПЕРАТОРЫ
И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Оператор U называется *унитарным*, если верно равенство

$$UU^+ = U^+U = 1, \quad (\text{II. 1})$$

т. е. для унитарного оператора имеем

$$U^+ = U^{-1}. \quad (\text{II. 2})$$

Преобразование оператора A в оператор A' , заданное соотношением

$$A' = UAU^+ \quad (\text{II. 3})$$

или

$$A = U^+A'U, \quad (\text{II. 4})$$

где U — унитарный оператор, называется *унитарным преобразованием*

Выразим функции F и G через заданные функции f и g следующим образом:

$$F = Uf, \quad G = Ug \quad (\text{II. 5})$$

или

$$f = U^+F, \quad g = U^+G. \quad (\text{II. 6})$$

Используя равенства (I. 2) и (II. 3), для взятого между функциями f и g матричного элемента оператора A имеем

$$\langle f | A | g \rangle = \langle U^+F | A | U^+G \rangle = \langle F | UAU^+ | G \rangle = \langle F | A' | G \rangle, \quad (\text{II. 7})$$

т. е. матричные элементы оператора A , взятые между функциями f, g, \dots , совпадают с матричными элементами преобразованного оператора A' , взятыми между преобразованными функциями Uf, Ug, \dots . В частности, если ψ — собственная функция оператора A , соответствующая собственному значению λ , то $U\psi$ — собственная функция оператора A' , соответствующая тому же собственному значению. Действительно, поскольку

$$A\psi = \lambda\psi, \quad (\text{II. 8})$$

то, согласно (II. 4),

$$U^+A'U\psi = \lambda\psi, \quad (\text{II. 9})$$

откуда

$$UU^+ A' U \psi = U \lambda \psi = \lambda U \psi, \quad (\text{II } 10)$$

или

$$A' (U \psi) = \lambda (U \psi). \quad (\text{II. } 11)$$

Ясно, что мы можем использовать любые подходящие унитарные преобразования, поскольку мы прежде всего заинтересованы в нахождении собственных значений операторов, соответствующих физическим величинам, в частности оператора Гамильтона.

ПОЛЕЗНАЯ ИНТЕГРАЛЬНАЯ ФОРМУЛА

Часто бывает нужно, в особенности при работе с функциями Грина (см. гл. 10 и 11), вычислять выражение типа

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x + i\eta}.$$

Покажем теперь, что если $f(x)$ — достаточно хорошая функция (в частности, непрерывная при $x = 0$), то имеет место равенство

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx \mp i\pi f(0), \quad (\text{III. 1})$$

где через \mathcal{P} обозначено *главное значение интеграла Коши*, определенное по формуле

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\eta}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx \right], \quad (\text{III. 2})$$

где η — *положительное число*.

Формулу (III. 1) можно кратко записать в виде

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x), \quad (\text{III. 3})$$

причем подразумевается, что обе стороны равенства входят в подынтегральные выражения умноженными на «хорошую» функцию от x . Через $\delta(x)$ обозначена *дельта-функция Дирака*, которая равна нулю при $x \neq 0$ и для которой

$$\int_{-b}^b f(x) \delta(x) dx = f(0), \quad (\text{III. 4})$$

где b — *положительное число*.

Для доказательства (III. 1) воспользуемся следующим равенством:

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{x \mp i\eta}{x^2 + \eta^2} = \frac{x}{x^2 + \eta^2} \mp \frac{i\eta}{x^2 + \eta^2}. \quad (\text{III. 5})$$

Кроме того, заметим, что

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2} = 0 \quad \text{при } x \neq 0 \quad (\text{III. 6})$$

и

$$\int_{-b}^{+b} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2} dx = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left(\operatorname{arctg} \frac{b}{\eta} - \operatorname{arctg} \frac{-b}{\eta} \right) = \pi. \quad (\text{III. 7})$$

Из определения δ -функции следует

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2} = \pi \delta(x), \quad (\text{III. 8})$$

а это и есть (III. 3).

Имеем также

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) x}{x^2 + \eta^2} dx &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-\eta} \frac{f(x) x}{x^2 + \eta^2} dx + \right. \\ &\quad \left. + \int_{\eta}^{\infty} \frac{f(x) x}{x^2 + \eta^2} dx + \int_{-\eta}^{\eta} \frac{f(x) x}{x^2 + \eta^2} dx \right] = \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\eta}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx \right] + \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\eta}^{\eta} \frac{f(x) x}{x^2 + \eta^2} dx = \\ &= \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx + f(0) \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\eta}^{\eta} \frac{x}{x^2 + \eta^2} dx. \quad (\text{III. 9}) \end{aligned}$$

Интеграл во втором слагаемом в (III. 9) равен нулю, так как подинтегральная функция нечетная; остается только первое слагаемое из равенства (III. 1). Доказательство закончено.

Легко видеть, что если x_0 фиксировано, то

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x - x_0 \pm i\eta} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x - x_0} \mp i\pi f(x_0), \quad (\text{III. 10})$$

или короче

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x - x_0 \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x - x_0} \mp i\pi \delta(x - x_0). \quad (\text{III. 11})$$

**РЕШЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ
МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ГРИНА**

Рассмотрим дифференциальное уравнение вида

$$(L - \lambda) u(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (\text{IV. 1})$$

где L — линейный дифференциальный оператор, λ — постоянная и $f(\mathbf{r})$ — заданная функция. Это уравнение называется *неоднородным*, так как $u(\mathbf{r})$ не появляется в виде множителя в члене с правой стороны. Ясно, что если $f(\mathbf{r})$ не равно тождественно нулю, то любое кратное его решению не будет, вообще говоря, его решением. Напротив, уравнение

$$(L - \lambda) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{IV. 2})$$

является однородным и любое кратное его решению *есть* решение.

Рассмотрим решения уравнения (IV. 1) в области пространства Ω , удовлетворяющие заданным граничным условиям. Хотя рассматриваемое уравнение неоднородное, предположим, что граничные условия однородны, т. е. любое кратное решению $u(\mathbf{r})$ удовлетворяет тем же граничным условиям, что и само решение $u(\mathbf{r})$. Например, условие $u(\mathbf{r}) = 0$ на границе области Ω или известные в теории металлов периодические граничные условия являются однородными.

Обозначим через $\psi_n(\mathbf{r})$ собственную функцию уравнения (IV. 2), соответствующую собственному значению λ_n , т. е.

$$(L - \lambda_n) \psi_n(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{IV. 3})$$

и предположим, что имеют место те же граничные условия, какие налагались на уравнение (IV. 1). Разложим функции $u(\mathbf{r})$ и $f(\mathbf{r})$ по полной системе функций $\psi_n(\mathbf{r})$:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad f(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (\text{IV. 4})$$

Здесь мы предположили для простоты, что собственные значения образуют дискретное множество. Уравнение (IV. 1) принимает вид

$$\sum_n a_n (\lambda_n - \lambda) \psi_n(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (\text{IV. 5})$$

где

$$a_n = \frac{b_n}{\lambda_n - \lambda}. \quad (\text{IV. 6})$$

Если функция ψ_n нормирована внутри объема Ω , т. е.

$$\int |\psi_n|^2 dr = 1, \quad (\text{IV. 7})$$

имеем

$$b_n = \int \psi_n^*(r) f(r) dr, \quad (\text{IV. 8})$$

здесь интегралы берутся по области Ω . Отсюда

$$u(r) = \sum_n \frac{\psi_n(r) \int \psi_n^*(r) f(r) dr}{\lambda_n - \lambda} = - \int G(r, r'; \lambda) f(r') dr', \quad (\text{IV. 9})$$

где

$$G(r, r'; \lambda) = \sum_n \frac{\psi_n(r) \psi_n^*(r')}{\lambda - \lambda_n} \quad (\text{IV. 10})$$

называется *функцией Грина*¹⁾ для рассматриваемой задачи.

Чтобы найти, какому дифференциальному уравнению удовлетворяет функция Грина, положим

$$f(r) = -\delta(r - r_0).$$

Тогда из уравнения (IV. 9) получим

$$u(r) = \int G(r, r'; \lambda) \delta(r' - r_0) dr' = G(r, r_0; \lambda), \quad (\text{IV. 11})$$

откуда следует, что $G(r, r'; \lambda)$ удовлетворяет уравнению

$$(L - \lambda)G(r, r'; \lambda) = -\delta(r - r') \quad (\text{IV. 12})$$

и тем же граничным условиям, что и $u(r)$.

Из предположения, что собственные значения λ_n вещественны (это имеет место, если L — эрмитов оператор) и что λ также вещественно, согласно формуле (IV. 10), следует

$$G(r, r'; \lambda) = [G(r', r; \lambda)]^*. \quad (\text{IV. 13})$$

Трудность возникает, если λ равняется одному из собственных значений λ_m оператора L . В этом случае уравнение (IV. 5)

¹⁾ Иногда говорят «гриновские функции», так же как фейнмановские диаграммы, фермиевская поверхность, шредингеровское уравнение. Заметим, что функцию Грина в некоторых работах определяют выражением (IV. 10), взятым с обратным знаком. Ясно, что вопрос о выборе знака не существен и связан лишь с выбором знака в выражении (IV. 9). Знак, выбранный в (IV. 10), наиболее употребителен в литературе, касающейся обсуждаемых в гл. 10 вопросов.

принимает вид

$$\sum_n a_n (\lambda_n - \lambda_m) \psi_n(r) = \sum_n b_n \psi_n(r). \quad (\text{IV. 14})$$

Последнее равенство может иметь место лишь в случае $b_m = 0$. Уравнение (IV. 1) имеет то же решение, если только

$$\int \psi_m^*(r) f(r) dr = 0. \quad (\text{IV. 15})$$

С помощью функции Грина можно перейти от *однородного* дифференциального уравнения к интегральному уравнению. Например, уравнение

$$[L + V(r) - \lambda] u(r) = 0,$$

или

$$[L - \lambda] u(r) = -V(r) u(r), \quad (\text{IV. 16})$$

однородное. Применим вышеуказанную процедуру в случае, когда $f(r) = -V(r) u(r)$. Тогда уравнение (IV. 9) примет вид

$$u(r) = \int G(r, r'; \lambda) V(r') u(r') dr', \quad (\text{IV. 17})$$

где функция $G(r, r'; \lambda)$ снова задается формулой (IV. 10) и удовлетворяет уравнению (IV. 12). Уравнение (IV. 17) является интегральным уравнением для функции $u(r)$. Оно используется при исследовании одноэлектронного уравнения Шредингера в гл. 10.

Хотя все рассуждения проводились нами для случая трех пространственных переменных, ясно, что все остается без изменений для случая любого числа переменных.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФУРЬЕ

Основная теорема из теории интегралов Фурье утверждает:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \exp[i(x - x')k] dx' \quad (V. 1)$$

при условии, что рассматриваемый интеграл существует. Это утверждение можно доказать, представляя функцию $f(x)$ в виде комплексного ряда Фурье в интервале $(-L, L)$ и переходя к пределу $L \rightarrow \infty$.

Определим фурье-образ $\phi(k)$ функции $f(x)$ формулой

$$\phi(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx, \quad (V. 2)$$

тогда имеем

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{ikx} dk. \quad (V. 3)$$

Иногда множители $1/2\pi$ или $1/\sqrt{2\pi}$ включают в определение $\phi(k)$.

В качестве приложения теории интегралов Фурье рассмотрим δ -функцию¹⁾. Имеем

$$\phi(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) e^{-ikx} dx = 1, \quad (V. 4)$$

откуда следует

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk. \quad (V. 5)$$

¹⁾ Строго говоря, $\delta(x)$ не функция, а *распределение*. Тем не менее с нею можно обращаться как с функцией, если помнить, что она фактически стоит в подынтегральном выражении.

Это полезная форма представления δ -функции. Хотя, строго говоря, интеграл (V. 5) не существует, тем не менее при подстановке его в подынтегральное выражение интеграла по x он ведет себя как $\delta(x)$.

Наши предыдущие рассуждения легко обобщаются на функции любого числа переменных. Определим фурье-образ $\phi(k_1, k_2, \dots, k_n)$ функции $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ формулой

$$\phi(k_1, k_2, \dots, k_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1, x_2, \dots, x_n) \times \\ \times \exp[-i(k_1 x_1 + \dots + k_n x_n)] dx_1 \dots dx_n, \quad (\text{V. 6})$$

откуда следует

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k_1, k_2, \dots, k_n) \times \\ \times \exp[i(k_1 x_1 + \dots + k_n x_n)] dk_1 \dots dk_n. \quad (\text{V. 7})$$

В частности, если $f(\mathbf{r})$ — функция точки в пространстве, мы можем использовать сокращенные обозначения

$$\phi(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{V. 8})$$

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \phi(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (\text{V. 9})$$

где интегралы берутся соответственно в \mathbf{r} - и \mathbf{k} -пространствах.

Рассмотрим, например, трехмерную δ -функцию, которая определяется путем очевидного обобщения (III. 4). Имеем

$$\phi(\mathbf{k}) = \int \delta(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad (\text{V. 10})$$

откуда

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}. \quad (\text{V. 11})$$

В качестве второго важного примера рассмотрим фурье-образ функции $1/r$. Воспользуемся тем, что

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{r}). \quad (\text{V. 12})$$

Для доказательства этого факта заметим, что $\nabla^2(1/r)$ равно нулю всюду, за исключением $\mathbf{r} = 0$, а затем применим теорему Гаусса о дивергенции к сфере S объема v с центром в точке $\mathbf{r} = 0$. Имеем

$$\int_v \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) dv = \int_S \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \cdot d\mathbf{S} = \int_S \frac{d\mathbf{S}}{r^2} = -4\pi. \quad (\text{V. 13})$$

То же самое получаем из уравнения (V. 12),

Таким образом, из уравнений (V. 11), (V. 12) следует

$$\nabla^2 \int \phi(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = -4\pi \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (\text{V. 14})$$

или

$$\int \phi(\mathbf{k}) (-k^2) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} = -4\pi \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (\text{V. 15})$$

где $\phi(\mathbf{k})$ — фурье-образ функции $1/r$. Следовательно,

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \quad (\text{V. 16})$$

и

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (\text{V. 17})$$

в чем можно также убедиться непосредственным интегрированием. Использованный нами метод позволяет избежать неприятного вопроса о сходимости интеграла в формуле (V. 8), когда $f(r) = 1/r$.

КОНТУРНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ

Определенные интегралы функций вещественного переменного можно более просто вычислить, рассматривая соответствующие им контурные интегралы на комплексной z -плоскости. Этот прием позволяет вычислять интегралы, встречающиеся в теории функций Грина, как это показано в гл. 10 и 11. Здесь мы сформулируем определения и теоремы.

Однозначная функция $f(z)$ комплексного переменного $z = x + iy$ называется *дифференцируемой* в точке z , если предел

$$f'(z) = \lim_{\delta z \rightarrow 0} \frac{f(z + \delta z) - f(z)}{\delta z} \quad (\text{VI. 1})$$

существует и не зависит от пути, по которому $\delta z \rightarrow 0$ (заметим, что $z + \delta z$ может стремиться к z по любому направлению в z -плоскости). Функция, являющаяся однозначной и дифференцируемой в некоторой области z -плоскости, называется *аналитической* в этой области (часто ее также называют *регулярной*, или *голоморфной*, правда тогда немного изменяют определение).

Любую однозначную функцию $f(z)$ можно представить в виде

$$f(z) = u + iv, \quad (\text{VI. 2})$$

где u и v — действительные однозначные функции x и y . Функция $f(z)$ аналитична в данной области тогда и только тогда, когда функции u и v удовлетворяют в этой области уравнениям

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \quad (\text{VI. 3})$$

Эти уравнения называют *условиями Коши — Римана*.

Функцию $f(z)$, аналитическую в круге с центром в точке $z = a$, можно разложить в этом круге в ряд вида

$$f(z) = A_0 + A_1(z - a) + A_2(z - a)^2 + \dots, \quad (\text{VI. 4})$$

где

$$A_n = \frac{1}{n!} f^{(n)}(a). \quad (\text{VI. 5})$$

Ряд (VI. 5) есть ряд Тейлора для функции $f(z)$ вблизи $z = a$.

Точка, в которой функция не является аналитической, называется *особой точкой*, или *особенностью* функции. Особенности могут быть различных типов, наиболее важной из них в данной книге является *полюс*, который можно определить следующим образом.

Если в окрестности точки $z = a$ функцию $f(z)$ можно представить в виде ряда

$$f(z) = A_0 + A_1(z - a) + A_2(z - a)^2 + \dots + \frac{B_1}{z - a} + \frac{B_2}{(z - a)^2} + \dots + \frac{B_n}{(z - a)^n}, \quad (\text{VI. 6})$$

где A_i и B_i — постоянные, а n — конечное число, отличное от нуля, то говорят, что функция $f(z)$ имеет *полюс порядка n* в точке $z = a$. Если $n = 1$, то точка называется *простым полюсом*.

Если n не является конечным числом и ряд отрицательных степеней $z - a$ бесконечен, то особенность в точке $z = a$ является не полюсом, а *существенно особой точкой*. Например, функция

$$e^{1/z} = 1 + \frac{1}{z} + \frac{1}{2!z^2} + \frac{1}{3!z^3} + \dots \quad (\text{VI. 7})$$

имеет существенно особую точку $z = 0$.

Ряд (VI. 6) называется *рядом Лорана* для функции $f(z)$ вблизи точки $z = a$. Ясно, что если функция $f(z)$ была бы аналитической в точке $z = a$, то все коэффициенты B_i равнялись бы нулю и ряд Лорана перешел бы в ряд Тейлора.

Для любых значений $n \geq 1$ коэффициент B_1 при $(z - a)^{-1}$ называется *вычетом* в точке $z = a$. Это определение применяется как к полюсам, так и к существенно особым точкам.

Теорему о вычетах, важную при изучении контурных интегралов, можно сформулировать следующим образом.

Если функция $f(z)$ аналитическая внутри и на границе области, представляющей собой простой замкнутый контур C , за исключением конечного числа полюсов внутри этой области C , то

$$\oint_C f(z) dz = 2\pi i \left(\sum \text{вычетов} \right). \quad (\text{VI. 8})$$

(Напомним, что простым контуром называется замкнутая кривая без самопересечений.) Под интегралом понимается криволинейный или контурный интеграл вдоль C в направлении против часовой стрелки, а сумма берется по всем вычетам функции $f(z)$ во всех полюсах внутри области, ограниченной контуром C .

Если $f(z)$ не имеет полюсов внутри или на контуре C , правая часть равенства (VI. 8) обращается в нуль, т. е. если функция $f(z)$ аналитическая *всюду* внутри и на C , то контурный интеграл равен нулю. Этот факт известен как *теорема Коши*.

Если $z = a$ есть простой полюс функции $f(z)$, то вычет дается формулой

$$B_1 = \lim_{z \rightarrow a} (z - a) f(z), \quad (\text{VI. 9})$$

которая немедленно следует из уравнения (VI. 6) для $n = 1$. Например, рассмотрим функцию $(z^2 - 4)^{-1}$. Она имеет два простых полюса в $z = \pm 2$. В точке $z = 2$ вычет равен

$$\lim_{z \rightarrow 2} \frac{z - 2}{z^2 - 4} = \lim_{z \rightarrow 2} \frac{1}{z + 2} = \frac{1}{4}, \quad (\text{VI. 10})$$

а в точке $z = -2$ вычет равен

$$\lim_{z \rightarrow -2} \frac{z + 2}{z^2 - 4} = -\frac{1}{4}. \quad (\text{VI. 11})$$

Оба вычета легко получить, записывая VI функцию в виде

$$\frac{1}{z^2 - 4} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{z - 2} - \frac{1}{z + 2} \right), \quad (\text{VI. 12})$$

поскольку функция $1/(z + 2)$ аналитическая в окрестности точки $z = 2$ (и, следовательно, представима в виде ряда Тейлора), в то время как функция $1/(z - 2)$ аналитическая в окрестности точки $z = -2$.

В качестве второго примера рассмотрим интеграл из § 1 гл. 10 [см. уравнение (10.24) и далее]. Задача (переписанная в наших обозначениях) состоит в вычислении контурного интеграла

$$\oint \frac{\exp(irz) dz}{(x_0 - z + i\eta')(x_0 + z + i\eta')}, \quad (\text{VI. 13})$$

где r , x_0 и η' — положительные вещественные постоянные. Контур интегрирования состоит из полуокружности радиусом R в верхней полуплоскости и отрезка вещественной оси от $-R$ до R . Подынтегральное выражение (при условии, что $R > |x_0 + i\eta'|$) имеет единственный простой полюс в точке $z = x_0 + i\eta'$ внутри контура, причем соответствующий вычет равен

$$\lim_{z \rightarrow x_0 + i\eta'} \frac{-\exp(irz)}{x_0 + z + i\eta'} = \frac{-\exp[ir(x_0 + i\eta')]}{2(x_0 + i\eta')}, \quad (\text{VI. 14})$$

откуда контурный интеграл равен

$$2\pi i \frac{-\exp[ir(x_0 + i\eta')]}{2(x_0 + i\eta')}.$$

Интеграл по полуокружности, где $z = Re^{i\theta}$, равен

$$\int_0^\pi \frac{\exp[irR(\cos\theta + i\sin\theta)] Rie^{i\theta} d\theta}{(x_0 - Re^{i\theta} + i\eta')(x_0 + Re^{i\theta} + i\eta')}. \quad (\text{VI. 15})$$

Это выражение стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$, поскольку $\sin \theta > 0$ при $0 < \theta < \pi$. Отсюда для интеграла по вещественной оси получаем значение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(ix) dx}{(x_0 - x + i\eta')(x_0 + x + i\eta')} = -\frac{\pi i \exp[i\eta'(x_0 + i\eta')]}{x_0 + i\eta'}. \quad (\text{VI. 16})$$

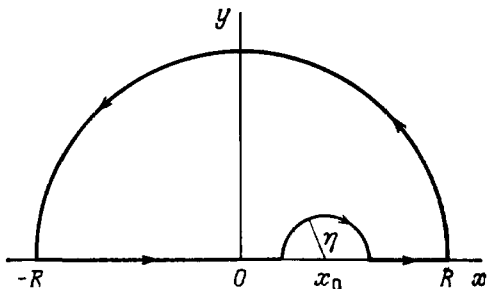
Контурное интегрирование на z -плоскости часто используется для вычисления главного значения в смысле Коши (см. приложение III) интеграла от функции $F(x)$, имеющей простой полюс в некоторой точке на оси x . Вычислим для определенности интеграл

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx$$

от функции $F(x)$, имеющей простой полюс в точке $x = x_0$. Рассмотрим функцию $F(z)$ комплексного переменного z , равную $F(x)$ при вещественном z . Поскольку $F(x)$ имеет простой полюс в точке x_0 в окрестности $z = x_0$, функцию $F(z)$ можно представить в виде

$$F(z) = G(z) + \frac{B_1}{z - x_0}, \quad (\text{VI. 17})$$

где $G(z)$ — аналитическая функция, а B_1 — вычет в точке $z = x_0$. Проинтегрируем $F(z)$ по замкнутому контуру, состоящему из большой полуокружности радиусом R и малой полуокружности радиусом η в верхней полуплоскости, а также отрезков оси x от точки $-R$ до $x_0 - \eta$ и от $x_0 + \eta$ до R , и перейдем к пределу $R \rightarrow \infty, \eta \rightarrow 0$.



Предположим, что интеграл по большой полуокружности стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$. Это обычно имеет место. Интеграл

по малой полуокружности, где $z = x_0 + \eta e^{i\theta}$, равен

$$\begin{aligned} \int_{\pi}^0 F(z) \eta i e^{i\theta} d\theta &= \int_{\pi}^0 \left[G(z) + \frac{B_1}{z - x_0} \right] \eta i e^{i\theta} d\theta = \\ &= \int_{\pi}^0 [\eta G(z) + B_1 e^{-i\theta}] i e^{i\theta} d\theta = -B_1 \pi i \quad (\text{VI. 18}) \end{aligned}$$

в пределе при $\eta \rightarrow 0$. Таким образом, в пределе при $R \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 0$ мы имеем

$$\begin{aligned} \oint F(z) dz &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{x_0 - i\eta} F(x) dx + \int_{x_0 + i\eta}^{\infty} F(x) dx \right] - B_1 \pi i = \\ &= \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx - B_1 \pi i = 2\pi i \left(\sum \text{вычетов} \right), \quad (\text{VI. 19}) \end{aligned}$$

где сумма берется по вычетам в полюсах функции $f(z)$ в верхней полуплоскости (но не на оси x), т. е.

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx = 2\pi i \left[\frac{1}{2} (\text{вычет при } x = x_0) + \left(\sum \text{вычетов} \right) \right]. \quad (\text{VI. 20})$$

Если бы малая полуокружность была взята в нижней полуплоскости, то полюс x_0 был бы внутри контура интегрирования, но, поскольку знак интеграла по малой полуокружности был бы другой, конечный результат не изменился бы. Отсюда следует, что главное значение в смысле Коши равняется среднему от двух значений контурного интеграла по контурам с полюсом x_0 внутри и снаружи контура.

В качестве первого примера выведем формулу, полученную без применения контурного интегрирования в приложении III [формула (III. 10)]. Предположим, что

$$F(z) = \frac{f(z)}{z - x_0 - i\eta}, \quad (\text{VI. 21})$$

где $f(z)$ — функция, аналитическая на оси x и, возможно, имеющая конечное число полюсов в верхней полуплоскости. Тогда в пределе $\eta \rightarrow 0$ функция $F(z)$ имеет простой полюс в точке $x = x_0$ с вычетом $f(x_0)$. Предположим, что интеграл функции $F(z)$ по полуокружности радиусом R в верхней полуплоскости обращается в нуль при $R \rightarrow \infty$, тогда из (VI. 20) следует

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x) dx}{x - x_0 - i\eta} = 2\pi i \left(\sum \text{вычетов} \right) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0} + \pi i f(x_0), \quad (\text{VI. 22})$$

где сумма (Σ вычетов) сводится к одному вычету в точке $z = x_0 + i\eta$ (или $z = x_0$ в пределе $\eta \rightarrow 0$). Этот результат содержится в формуле (III. 10); если заменить $+i\eta$ на $-i\eta$, то немедленно получим вторую часть формулы (III. 10), поскольку в этом случае сумма в (VI 22) не содержит вычета в точке $z = x_0 - i\eta$.

В качестве второго примера применения формулы (VI. 20) выведем формулу (11 87). Прежде всего вычислим интеграл (в обозначениях данного приложения):

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-ixt) dx}{x - x_0},$$

где t — отрицательная постоянная (Заметим, что в § 6 гл. 11 вместо z написано v и v_k вместо x_0) Проинтегрируем функцию

$$F(z) = \frac{\exp(-izt)}{z - x_0} \quad (\text{VI. 23})$$

по контуру, состоящему из полуокружности радиусом R в верхней полуплоскости и отрезка вещественной оси от $x = -R$ до $x = R$, после чего устремим $R \rightarrow \infty$. На полуокружности мы имеем $z = Re^{i\theta}$, и интеграл от функции $F(z)$ по полуокружности равен

$$\int_0^\pi \frac{\exp[-i(\cos\theta + i\sin\theta)Rt]}{Re^{i\theta} - x_0} iRe^{i\theta} d\theta.$$

Он стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$, поскольку $t < 0$ и $\sin\theta > 0$ при $0 < \theta < \pi$. Функция $F(z)$ не имеет полюсов внутри контура, а в точке $z = x_0$ имеет простой полюс с вычетом $\exp(-ix_0t)$. Поэтому из формулы (VI. 20) следует

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-ixt) dx}{x - x_0} = \pi i \exp(-ix_0t) \quad \text{при } t < 0. \quad (\text{VI. 24})$$

Аналогично при $t > 0$ возьмем полуокружность в нижней полуплоскости. Интеграл по этой полуокружности опять стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$, и мы имеем

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-ixt) dx}{x - x_0} = -\pi i \exp(-ix_0t) \quad \text{при } t > 0. \quad (\text{VI. 25})$$

ТЕОРЕМА ВИКА

Мы нигде явно в тексте не пользовались теоремой Вика, поскольку она нужна только для диаграммного исследования рядов теории возмущений, рассмотренных в гл. 7 другим способом. Тем не менее, возможно, полезно познакомиться здесь с этой теоремой, так как в большинстве руководств она действительно используется при развитии теории диаграмм.

Обратимся к представлению взаимодействия и формализму частиц и дырок, введенному в § 3 гл. 7. Нормальным произведением $N(AB\dots)$ некоторого набора операторов A, B, \dots рождения и уничтожения (частиц и дырок) называется произведение операторов этого набора, в котором все операторы рождения стоят слева от всех операторов уничтожения; это произведение берется со знаком плюс или минус в зависимости от четности или нечетности числа перестановок, необходимых для преобразования исходного произведения операторов $AB\dots$ к нормальному виду. Например,

$$N[a_i(t_1) b_j^\dagger(t_2)] = -b_j^\dagger(t_2) a_i(t_1), \quad (\text{VII. 1})$$

$$N[a_i^\dagger(t_1) a_k(t_2) b_l(t_3) b_j^\dagger(t_4)] = a_i^\dagger(t_1) b_j^\dagger(t_4) a_k(t_2) b_l(t_3), \quad (\text{VII. 2})$$

$$N[b_j(t_1) b_i^\dagger(t_2) a_i^\dagger(t_3) a_k^\dagger(t_4)] = -b_i^\dagger(t_2) a_i^\dagger(t_3) a_k^\dagger(t_4) b_j(t_1). \quad (\text{VII. 3})$$

Следует заметить, что *временные аргументы здесь несущественны*. Кроме того, операторы рождения и уничтожения могут быть упорядочены произвольным образом между собой при условии выбора подходящего знака. Например, (VII. 2) можно записать в каждом из следующих видов:

$$-b_i^\dagger(t_4) a_i^\dagger(t_1) a_k(t_2) b_l(t_3),$$

$$b_i^\dagger(t_4) a_i^\dagger(t_1) b_l(t_3) a_k(t_2).$$

Существенно, что среднее значение нормального произведения по основному состоянию Φ_0 системы без взаимодействия (см. § 2 гл. 6) равно нулю, т. е.

$$\langle \Phi_0 | N(AB\dots) | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (\text{VII. 4})$$

Поскольку состояние Φ_0 не содержит ни дырок, ни частиц, при применении операторов уничтожения частиц и дырок к Φ_0 получаем нуль [см. формулы (7.31), (7.32)].

Спаривание двух операторов \overline{AB} определяется по формуле

$$\overline{AB} = T(AB) - N(AB), \quad (\text{VII. 5})$$

где T — оператор упорядочивания во времени, определенный по формуле (11.11). Например, если $t_2 > t_1$, то, используя (7.34), имеем

$$\overline{\alpha_i(t_1)\alpha_k^+(t_2)} = -a_k^+(t_2)a_i(t_1) + a_k^+(t_2)a_i(t_1) = 0, \quad (\text{VII. 6})$$

$$\overline{\alpha_k^+(t_2)\alpha_i(t_1)} = a_k^+(t_2)a_i(t_1) - a_k^+(t_2)a_i(t_1) = 0, \quad (\text{VII. 7})$$

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_i(t_2)\alpha_k^+(t_1)} &= a_i(t_2)a_k^+(t_1) + a_k^+(t_1)a_i(t_2) = \\ &= (a_i a_k^+ + a_k^+ a_i) \exp[i(\epsilon_k t_1 - \epsilon_i t_2)] = \\ &= \delta_{ik} \exp[i(\epsilon_k t_1 - \epsilon_i t_2)]. \end{aligned} \quad (\text{VII. 8})$$

Спаривание двух произвольных операторов всегда является числом и вычисляется аналогично. Таким образом, имеем

$$\overline{AB} = \langle \varphi_0 | \overline{AB} | \varphi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | T(AB) | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{VII. 9})$$

Применим эту формулу к системе невзаимодействующих свободных электронов, тогда

$$\begin{aligned} \overline{c_k(t)c_k^+(t')} &= \langle \Phi_0 | T \{c_k(t)c_k^+(t')\} | \Phi_0 \rangle = \\ &= iG_0(kt, k't'). \end{aligned} \quad (\text{VII. 10})$$

Функция Грина $G(kt, k't')$ определяется формулой (11.48) в гейзенберговском представлении, но гейзенберговское представление и представление взаимодействия совпадают для систем без взаимодействия.

Спаривание одной или более пар операторов в нормальном произведении означает, что спаривания надо выносить из-под знака нормального произведения и перед всем выражением ставить знак плюс или минус в зависимости от четности или нечетности числа необходимых для этого перестановок соседних опе-

раторов. Например,

$$\begin{aligned} N(\overline{ABCDEF}) &= -\overline{AEN}(\overline{BCDF}) = \\ &= -\overline{AEB}(\overline{CN}(DF)), \end{aligned} \quad (\text{VII. 11})$$

$$\begin{aligned} N(\overline{ABCDEF}) &= -\overline{AEN}(\overline{BCDF}) = \\ &= \overline{AEB}(\overline{DN}(CF)). \end{aligned} \quad (\text{VII. 12})$$

Окончательно, теорема Вика утверждает, что хронологическое произведение любого набора операторов равно сумме, составленной из нормального произведения этих операторов и суммы всех нормальных произведений со всеми возможными спариваниями одной или более пар операторов, т. е.

$$\begin{aligned} T(ABCD \dots WXYZ) &= N(ABCD \dots WXY\overline{Z}) + \\ &+ N(\overline{A}BCD \dots WXY\overline{Z}) + \dots + N(ABCD \dots WX\overline{Y}Z) + \\ &+ N(\overline{A}BCD \dots WX\overline{Y}Z) + \dots + N(ABCD \dots \overline{W}XY\overline{Z}) + \dots \\ &+ N(\overline{A}BCD \dots \overline{W}XY\overline{Z}) + N(\overline{A}BCD \dots \overline{W}X\overline{Y}Z) + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII. 13})$$

Мы не будем доказывать эту теорему, но заметим, что из нее вместе с формулой (VII. 4) и замечанием, предшествующим формуле (VII. 11), следует

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | T(ABCD \dots WXYZ) | \Phi_0 \rangle &= \overline{A}BCD \dots \overline{W}X\overline{Y}Z \\ &+ \overline{A}BCD \dots \overline{W}X\overline{Y}Z + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII. 14})$$

Другими словами, среднее значение по состоянию Φ_0 хронологического произведения операторов равно сумме всех полностью спаренных произведений операторов (т. е. произведений, в которых все пары операторов спарены). При перестановке двух спаренных операторов в таком полностью спаренном произведении появляется множитель $(-1)^s$, где s — четность перестановки операторов. Например,

$$\overline{A}BCD \dots \overline{W}X\overline{Y}Z = -\overline{A}CB\overline{D} \dots \overline{W}X\overline{Y}Z.$$

Мы не будем более углубляться в этот вопрос, поскольку в данной книге мы не использовали теорему Вика. Заметим только, что формула (VII. 14) полезна для вычисления матричных элементов, возникающих в ряду теории возмущений для энергии основного состояния (см. гл. 7) или функции Грина $G(k, t)$, определяемой (II.176), и позволяет интерпретировать с помощью диаграмм матричные элементы.

Глава 1

1.1. Пользуясь формулой (1.76) для ΔE , выведите формулу для поправки третьего порядка к энергии в рэлей-шредингеровской теории возмущений

$$\Delta E^{(3)} = \sum_{m, n=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | H' | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_m)(E_0 - E_n)} - \Delta E^{(1)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \Phi_0 | H' | \Phi_n \rangle|^2}{(E_0 - E_n)^2}.$$

(Заметим, что во втором слагаемом ΔE заменено на приближенное выражение $\Delta E^{(1)}$.)

1.2. Используя формулы (1.59), (1.63) и (1.68), покажите, что

$$\Psi_0 = C\Phi_0 + \frac{R}{E - H_0} H' \Psi_0,$$

и выведите формулы

$$\Psi_0 = C \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{R}{E - H_0} H' \right)^n \Phi_0$$

и

$$\Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Phi_0 | H' \left(\frac{R}{E - H_0} H' \right)^n | \Phi_0 \right\rangle.$$

(Это формулы бриллюэн-вигнеровской теории возмущений; в них в отличие от рэлей-шредингеровской теории возмущений полная энергия возмущения E входит в знаменатели всех слагаемых в правых частях, кроме первого.)

1.3. Покажите, что приближение для ΔE с точностью до третьего порядка в бриллюэн-вигнеровской теории возмущений совпадает с таким приближением рэлей-шредингеровской теории, а именно дается формулой $\Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)}$. (Заметим,

что энергетические знаменатели, полученные в бриллюэн-вигнеровской теории возмущений, нужно разложить по обычной формуле бинома и сохранить только члены третьего порядка малости.)

Глава 2

2.1. Обозначив через Φ состояние Φ_{1234}^4 , т. е.

$$\frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P P \phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2) \phi_3(\mathbf{x}_3) \phi_4(\mathbf{x}_4),$$

покажите, что

- 1) $c_3 \Phi = \Phi_{124}^3$,
- 2) $c_3^+ \Phi = 0$,
- 3) $c_5 \Phi = 0$,
- 4) $c_5^+ \Phi = \Phi_{12345}^5$,
- 5) $c_3^+ c_3 \Phi = \Phi$,
- 6) $(c_2 c_4 + c_4 c_2) \Phi = 0$,
- 7) $(c_1 c_3^+ + c_3^+ c_1) \Phi = 0$,
- 8) $c_3 c_2 c_1 \Phi = \Phi_4^1 = \phi_4(\mathbf{x}_1)$.

2.2. Запишите все однодетерминантные функции, появляющиеся в задаче 2.1, в представлении чисел заполнения.

2.3. Докажите, что $\{c_k^+, c_k^+\} = 0$, исходя из определения операторов c_k^+ [см. (2.31)].

2.4. Докажите, что $[c_k^+ c_k, c_k] = -c_k$ и $[c_k^+ c_k, c_k^+] = c_k^+$.

2.5. Используя формулы (2.126) и (2.128), выведите еще одним способом формулы (2.84) и (2.95).

2.6. Докажите, что

$$\begin{aligned} \Psi^+(\mathbf{x}) \Phi_{123 \dots N}^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \\ = \frac{1}{[(N+1)!]^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_{N+1}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_{N+1}) \\ \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) & \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2) & \dots & \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{N+1}) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

и тем самым убедитесь, что оператор $\Psi^+(\mathbf{x})$ действительно порождает электрон в точке \mathbf{x} .

2.7. Покажите, что оператор

$$\mathbf{v} = \int \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

действительно является оператором полного числа частиц, и убедитесь в правильности формулы

$$\psi(\mathbf{x}) \mathbf{v} = (\mathbf{v} + 1) \psi(\mathbf{x}).$$

[Указание. Положите $f(\mathbf{x}_i) = 1$ в гамильтониане H_0 .]

2.8. Для гамильтонианов H_0 и H' , даваемых формулами (2.66) и (2.68) соответственно, проверьте, что

$$\sum_k c_k^\dagger [H_0, c_k] = -H_0,$$

$$\sum_k c_k^\dagger [H', c_k] = -2H',$$

и с помощью этих формул установите, что энергия состояния Ψ равна

$$\frac{1}{2} \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_k \langle \Psi | c_k^\dagger [H, c_k] | \Psi \rangle.$$

(См. § 10 гл. 11, в котором используется эта формула.)

Глава 3

3.1. Для величины $E(\eta)$, определяемой (3.15), докажите, что

$$\left(\frac{d^2 E}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} = 2[\langle \Phi_q | H | \Phi_q \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle],$$

и проверьте, что $E(0)$ является минимумом; учтите, что

$$\langle \Phi_q | H | \Phi_q \rangle > \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle.$$

3.2. Воспользовавшись формулой (3.25), докажите, проводя непосредственные вычисления, что

$$\langle q | F_X | p \rangle = \langle p | F_X | q \rangle^*,$$

т. е. убедитесь, что $F_X(r)$ — эрмитов оператор.

3.3. Выведите формулу (3.45) для ϵ_k .

3.4. Напишите хартри-фоковское уравнение, подобное (3.23), для основного состояния ферромагнитной системы, для которой спины всех электронов параллельны. Рассмотрите случай свободного электронного газа и покажите, что средняя хартри-фоковская энергия, приходящаяся на один электрон, равна

$$\frac{3,51}{r_s^2} - \frac{1,154}{r_s}.$$

3.5. Используя рассуждения § 6 гл. 3, покажите, что вклад в энергетическую поправку второго порядка $\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{(2)}$, полученный в результате учета взаимодействий электронов с параллельными спинами, дается формулой

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{(2)} = \frac{16\pi^2 e^4 m}{\hbar^2 \Omega^2} \sum_{p, q, k} \frac{1}{k^2 (p - q + k)^2 k \cdot (p - q + k)},$$

где $p, q < k_F$ и $|p + k|, |q - k| > k_F$. Убедитесь, что второе слагаемое не расходится.

3.6. Считая взаимодействие δ -образным, т. е.

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

(где λ — некоторая постоянная), а не кулоновским, как в § 4 гл. 3, покажите, что

$$H' = \frac{\lambda}{2\Omega} \sum_{\substack{k, p, q \\ \sigma, \sigma'}} c_{p+k}^\dagger c_{q-k}^\dagger c_{q\sigma} c_{p\sigma'}$$

и убедитесь, что полная обменная энергия равна $-3N\lambda/16\pi r_s^3$. Будет ли поправка $\Delta E^{(2)}$ расходиться в этом случае?

Глава 4

4.1. Для оператора S , определяемого (4.25), докажите следующие коммутационные соотношения:

$$[P_k, S] = -i\hbar M_k \rho_k,$$

$$[r_i, S] = 0, [\rho_k, S] = 0,$$

$$[[P_k, S], S] = 0, [Q_k, S] = 0,$$

$$[p_i, S] = -\hbar \sum_{k < k_c} M_k Q_k k \exp(-ik \cdot r_i),$$

$$[[p_i, S], S] = 0.$$

4.2. Используя формулы (4.24) и (4.29), а также разлагая оператор $\exp(iS/\hbar)$ в степенной ряд, покажите, что

$$O_{\text{нов}} = O + \frac{i}{\hbar} [O, S] - \frac{1}{2\hbar^2} [[O, S], S] + \dots$$

4.3. Пользуясь результатами задач 4.1. и 4.2, выведите формулы (4.31)—(4.33), (4.35) и (4.38).

4.4. Укажите причины, по которым при практическом использовании плазменной теории k_c не должно быть ни слишком малым, ни слишком большим.

4.5. Примените теорию из § 3 и 4 гл. 4 к изучению энергии основного состояния свободного электронного газа, предполагая, что он является ферромагнитным (см. задачу 3.4). Покажите, что значение k_c , получаемое при этом, в $2^{1/2}$ раза больше даваемого формулой (4.82). Учитывая то обстоятельство, что все электроны имеют параллельные спины, что можно сказать о мелкомасштабной корреляционной энергии?

Глава 5

5.1. Проверьте формулу для $(\partial/\partial t)(AB\Psi)$, приведенную в примечании на стр. 129:

$$A = \left(\frac{\partial}{\partial x} + t \right), \quad B = x \frac{\partial}{\partial t}, \quad \Psi = xt^2.$$

5.2. Используя то, что $H = H_0 + H'$, почему нельзя формулу (5.37) преобразовать в формулу

$$U(t, t') = \exp[iH'(t' - t)]?$$

[Указание. Сравните между собой разложения операторов e^{Ae^B} и e^{A+B} в случае, когда операторы A и B не коммутируют.]

Глава 6

6.1. Если положить $H' = g$ (постоянной), то из формулы (6.16) сразу же найдем $\Delta E = g$. Получите тот же результат из формул (6.22) и (6.23).

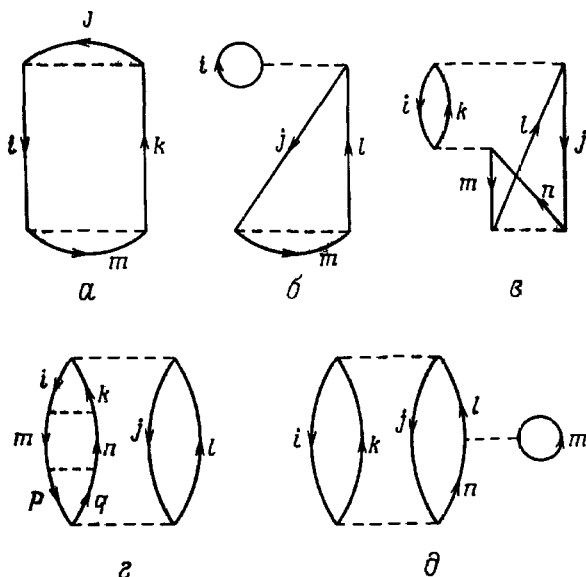
6.2. Покажите, что формула (6.32) приводит в точности к тому же рэлей-шредингеровскому выражению для поправки $\Delta E^{(3)}$, которое приведено в задаче 1.1.

Глава 7

7.1. Выразите вакуум-вакуумные матричные элементы, например $\langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j | \Phi_0 \rangle$, появляющиеся в формулах (7.42), (7.46), (7.51) и (7.55), через частичные и дырочные операторы a_i^\dagger , a_i , b_i^\dagger , b_i .

7.2. Проверьте формулу (7.50), используя формулы (6.36) и (1.48).

7.3. Убедитесь в справедливости приведенного в § 7 гл. 7 правила для вычисления значений вакуум-вакуумных матричных элементов на примере приведенных диаграмм.



7.4. Хотя математические методы, описанные в данной книге, предназначены главным образом для использования в теории электронного газа, встречающегося в реальных металлах, многие из них (в принципе) можно прилагать к любой многоэлектронной системе. Подумайте, например, над тем, как можно применить основные результаты гл. 7 к атому гелия, считая взаимодействие между двумя электронами возмущением, а одноэлектронные функции — водородоподобными волновыми функциями электрона, находящегося в поле ядра атома гелия. (Заметьте, что в основном состоянии невозмущенной системы оба электрона находятся в водородоподобных состояниях $1s$ и обладают противоположными спинами. Нет никакой поверхности Ферми, так как имеется всего только два «дырочных» состояния.)

Глава 8

8.1. Докажите теорему о связных диаграммах из § 1 гл. 8 на примере диаграмм четвертого порядка.

Глава 9

9.1. Выведите выражение (9.41) для $\Delta E_{\text{кольца}}^{(4)}$, непосредственно используя фиг. 9.6.

9.2. Для доказательства справедливости формулы (9.47) убедитесь в правильности формулы

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \int_0^\infty dt_1 \int_{-t_1}^0 \exp\left[-t_1 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1\right) + \right. \\ & \quad \left. + t_2 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_2\right) - (t_1 + t_2) \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_3\right)\right] dt_2 = \\ & = \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_3 \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty \exp\left[-t_1 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_1\right) - \right. \\ & \quad \left. - t_2 \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_2\right) - (t_1 + t_2) \left(\frac{1}{2} k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_3\right)\right] dt_2. \end{aligned}$$

[Указание. Прежде всего переставьте интегрирования по t_1 и t_2 , затем используйте замену $x = -t_2$, $y = t_1 + t_2$; помните, что области интегрирования по каждому импульсу \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 , \mathbf{p}_3 одинаковые, т. е. что это сфера Ферми.]

9.3. Постройте кривые зависимости корреляционной энергии от r_s в области от $r_s = 0$ до $r_s = 6$ бор. ед. длины, пользуясь 1) формулой Вигнера (4.98), 2) формулой Гелл-Манна и Бракенера (9.68), 3) формулой Бома и Пайнса (или Нозьера — Пайнса) (9.69), 4) поправленной формулой Бома и Пайнса (или Нозьера — Пайнса) (9.71). Объясните различие между четырьмя кривыми [отбросьте члены $O(r_s)$].

Глава 10

10.1. Подставьте формулу (10.55) для $G(\mathbf{r}, \varepsilon + i\eta)$ в уравнение (10.52) и покажите, что так получается формула (10.56) для функции Грина $G(\mathbf{k}; \varepsilon + i\eta)$.

10.2. Покажите, что формула (10.59) приводит к правильному выражению (10.50) для энергетической плотности состояний в случае свободных электронов.

10.3. Повторите рассуждения гл. 10 для *одномерной* системы. В частности, убедитесь, что аналоги формул (10.46) и (10.59) дают правильное значение плотности состояний для частицы в одномерном ящике длиной L , т. е.

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{m}{2\hbar^2} \right)^{1/2}.$$

Глава 11

11.1. Убедитесь, что $\{c_i(t), c_j^\dagger(t')\} = \delta_{ij}$, если только $t = t'$.

11.2. Установите физический смысл функций $G(k, k', t)$ и $G(r, r', t)$ при $t < 0$.

11.3. Пользуясь определениями (11.104) и (11.105), докажите, что

$$\int_0^\infty [A(k, \varepsilon) + B(k, \varepsilon)] d\varepsilon = 1.$$

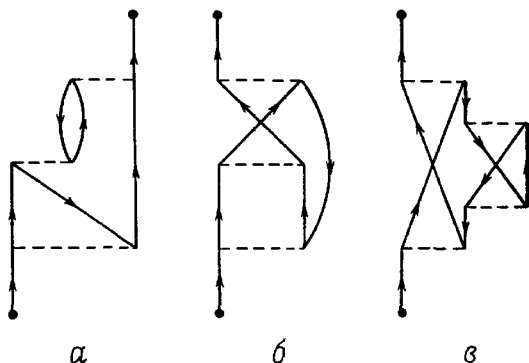
[Указание. $\sum_n |\langle \Psi_n^{N+1} | c_k^\dagger | \Psi_0 \rangle|^2 = \langle \Psi_0 | c_k c_k^\dagger | \Psi_0 \rangle$.]

11.4. Используя лемановское представление функции $G(k, \varepsilon)$ и соотношение из задачи 11.3, убедитесь, что $G(k, \varepsilon) \rightarrow \varepsilon^{-1}$ при $\varepsilon \rightarrow \infty$.

11.5. Проверьте, что правую часть формулы (11.173) можно также записать в виде $T \{S c_{kI}(t) c_{kI}^\dagger(0)\}$.

11.6. Покажите, что формула (11.174) справедлива также и при $t < 0$.

11.7. Нарисуйте ниже приводимые диаграммы так же, как диаграммы на фиг. 11.3, $g - e$.



11.8. Заменяя дельта-функцию $\delta(x)$ в формулах (11.110), (11.111) для функций спектральных плотностей для невзаимодействующего газа на «размазанную» функцию

$$f(x) = \begin{cases} 1/2 c & \text{при } -c < x < c, \\ 0 & \text{в других случаях} \end{cases}$$

(которая превращается в δ -функцию в пределе $c \rightarrow 0$), покажите, что получающаяся при этом функция $G(k, t)$, определяе-

мая (11.106), оказывается равной просто невзаимодействующей функции $G_0(\mathbf{k}, t)$, умноженной на $(\sin ct)/ct$. Вначале поэтому модуль функции $G(\mathbf{k}, t)$ уменьшается со временем, что и следует ожидать, если «квазичастица» имеет конечное время жизни. (Если подставить более реалистическую функцию с пиком при $x = 0$ вместо дельта-функции $\delta(x)$, то легко получить экспоненциальный временной спад, однако математические выкладки оказываются более сложными.)

11.9. Установите физический смысл двухчастичной функции Грина, определяемой формулой (11.193), рассуждая, как в § 4 гл. 11 в отношении одночастичной функции Грина.

Литература

Ниже приводится небольшой и никоим образом не исчерпывающе полный список книг разной степени трудности, которые читатель может использовать в дополнение к тексту этой книги.

1. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.*, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, М., 1962.
2. *Brout R., Carruthers P.*, Lectures on the Many-Electron Problem, Interscience, New York, 1963.
3. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, John Wiley, New York, 1963 (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», М., 1967)
4. *March N. H., Young W. H., Sampanthar S.*, The Many-Body Problem in Quantum Mechanics, Cambridge University Press, London, 1967. (Имеется перевод: *Н. Марч, У. Янг, С. Сампантар*, Проблема многих тел в квантовой механике, изд-во «Мир», 1969.)
5. *Mattuck R. D.*, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, McGraw-Hill, New York, 1967. (Имеется перевод: *Р. Маттук*, Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел, изд-во «Мир», 1969.)
6. *Nozières P.*, Theory of Interacting Fermi Systems, Benjamin, New York, 1964.
7. *Pines D.*, The Many-Body Problem, Benjamin, New York, 1961. (Имеется перевод: *Д. Пайнс*, Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
8. *Pines D.*, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New York, 1963. (Имеется перевод: *Д. Пайнс*, Элементарные возбуждения в твердых телах, изд-во «Мир», 1965.)
9. *Raimes S.*, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1961.
10. *Roman P.*, Advanced Quantum Theory, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965.
11. *Schultz T. D.*, Quantum Field Theory and the Many-Body Problem, Gordon and Breach, New York, 1964.
12. *Thouless D. J.*, The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, Academic Press, New York, 1961. (Имеется перевод: *Д. Таулес*, Квантовая механика систем многих частиц, ИЛ, 1963.)
13. *Ziman J. M.*, Elements of Advanced Quantum Theory, Cambridge University Press, London, 1969.

Предметный указатель

- Адиабатическая гипотеза 138, 139
Амплитуда вероятности 262
Антикоммутатор 39
Атом гелия 320
Атомный радиус 86
- Бозоны 12
Боровская единица длины 86
- Вакуумное состояние 42
Вариационный принцип 69
Величины A_n 143
— U_n 142
Взаимодействие δ -образное 318
— короткодействующее межэлектронное 102, 103, 109, 113
— электронов с антипараллельными спинами 90, 98, 119, 214, 215, 229
— — параллельными спинами 119, 214, 215, 229
Вклады «прямые» и «обменные» второго порядка 172
— — — первого порядка 168, 169
Возбужденные состояния в методе Хартри — Фока 70
— — квантовомеханической системы 11
— — одноэлектронные 89, 153
Волновая функция многоэлектронной системы 12, 14, 25
— — требование симметрии и антисимметрии 12
Волновой вектор 80
Волны материи 59
Вторичное квантование 31, 55, 59
- Гамильтониан в шредингеровском и гейзенберговском представлениях 129
— многоэлектронной системы 10
— простого гармонического осциллятора 104
— свободного электронного газа 81, 103
- Гармонический осциллятор 104
Главное значение Коши 240, 269, 274, 298, 309
- Диаграммы вакуум-вакуумные 153
— Голдстоуна 156
— Гугенгольца 249
— нарушающие принцип Паули 185, 198
— «прямые» и «обменные» 172, 185
Дисперсионное соотношение для одночастичной функции Грина 275
— — — плазменных колебаний 100, 112
Дифференциальные уравнения неоднородные 300
Дополнительные условия 105, 106
- Каноническое преобразование 106
Квазичастицы 113, 273, 323
Кольцевые диаграммы 175, 219, 221
— — суммирования вкладов 222
Коммутатор 39
Корреляционные соотношения для операторов полевых 56
— — — рождения и уничтожения 41
— — — частиц и дырок 155
Контурные интегралы 236, 277, 306
Корреляции электронов 117
— — кулоновские и обусловленные принципом Паули 117, 119
Корреляционная энергия 9
— — в плазменной теории 116, 229
— — крупномасштабная и мелко-масштабная 117, 118
— — определение 117
— — формула Вигнера 122, 228
— — — Гелл-Манна и Бракнера 228
— — — Нозьера и Пайнса 121
Кулоновское взаимодействие 10, 81
— — дальнедействующая и короткодействующая части 102, 103
— — экранированное 113, 218

- Лемановское представление 270, 322
- Магнитные взаимодействия электронов 10
- Матричные элементы гамильтониана 17, 46
- — двухэлектронные 20, 84
- — обозначения сокращенные дираковские 20
- — одноэлектронные 20, 81
- — оператора H_0 20, 47
- — — для одноэлектронной системы 44
- — — H' 22, 49, 65
- — — для двухэлектронной системы 44
- — формальное определение 18
- Матричный элемент вакуум-вакуумный 152, 181
- — — знаковое правило 181, 188
- Метод Хартри 14
- Хартри — Фока 14, 68, 73
- — — приложенный к свободному электронному газу 79
- Многоэлектронная проблема 9
- система 9, 75
- — неферромагнитная 75, 260
- — ферромагнитная 317, 319
- Многоэлектронный гамильтониан 10, 42, 54
- — в представлении вторичного квантования на хартри-фоковских функциях 78
- — — теории плазменных колебаний 103
- — — — — модельный 104
- — — — — после унитарного преобразования 111, 112
- — — — — выраженный через операторы полевые 57
- — — — — рождения и уничтожения 43, 54
- — — — — — частиц и дырок 155
- — — — — функции f и v 19
- — — — — матричные элементы 17, 46
- Модель жесткой зоны 249
- Модельный гамильтониан 104
- Обменная дырка 119
- — энергия свободного электронного газа 88
- Обменное слагаемое в уравнении Хартри — Фока 76
- Обменный оператор 76
- Однодетерминантная функция вакуумная 41
- Однодетерминантные функции 12, 31
- — нормировка 16
- — ортогональность 16
- — полнота 17
- Одномерная система 321
- Одноэлектронные функции и состояния блоховские 154
- — — — Вигнера — Зейца 249
- — — — возбужденные и невозбужденные 153
- — — — дырочные и частичные 153
- — — — ортонормированная система 14
- — — — свободных электронов 79
- — — — условие ортонормировки 14
- — — — — полноты и замкнутости 14, 57
- — — — хартри-фоковские 75
- Оператор взаимодействия H' 83, 150
- — H_I 130
- — — динамической эволюции, дифференциальное уравнение движения 131
- — — интегральное уравнение 132
- — — определение 131
- — — P -экспонента 137
- — — разложение теории возмущений 133, 136
- — — T -экспонента 285
- — — унитарности свойство 131
- — — формула для энергетического сдвига 141, 142
- — — идемпотентный 27
- — — импульса многоэлектронной системы 265
- — — линейный 293
- — — обменный 76
- — — перестановки 12
- — — плотности числа электронов 58
- — — полного числа частиц 317
- — — проекционный 26
- — — производная по времени 128
- — — резольвентный 249
- — — самоспряженный 294
- — — унитарный 296
- — — числа заполнения 41, 276
- — — среднее значение 275
- — — экспоненциальный 126
- — — эрмитов 294
- — — эрмитовоспряженный 293
- Операторы рождения и уничтожения 31
- — — — в представлении взаимодействия 148, 267

- Операторы рождения и уничтожения в представлении гейзенберговском 255
- — — — коммутационные соотношения 35
 - — — — нормальное произведение 312
 - — — — определение 32, 33, 37
 - — — — спаривания 313
 - — — — частиц и дырок 153
 - — — — — — коммутационные соотношения 41, 155
 - — — — — — определение 154
 - — — — — — эрмитово сопряжение 55
- Операция временно́го упорядочивания 134, 255, 284
- хронологизации 134, 256
- Орбитальные функции 70, 79
- Основное состояние 11
- Особая точка функции 307
- Особенность функции 307
- Передаваемый импульс 213
- Периодические граничные условия 232, 237
- Плазменная частота 99
- Плазменные коллективные колебания 99, 101, 292
- — — дисперсия 71, 112
 - — — квантовомеханическая теория 103
 - — — механизм теплового возбуждения 102
 - — — нормировка на ящик 106
 - — — нулевая энергия 101, 114
 - — — обрезание на k_c 100, 101, 105, 113, 117, 120
- Плазмон 101
- Плотность числа электронов 58, 100, 257
- энергетическая состояний 239
 - — — одноэлектронной системы 241, 242
 - — — — подверженной малому возмущению 242
- Поверхность Ферми 154
- Полевые операторы 56
- — в гейзенберговском представлении 255
 - — коммутационные соотношения 56
 - — физическая интерпретация 58
- Полос функции 307
- — простой 307
- Потенциал Хартри 76
- Представление взаимодействия 129, 282, 312
- гейзенберговское 128, 255
 - чисел заполнения 31
 - шредингеровское 127, 255
- Преобразование Фурье 303
- — одночастичной функции Грина 266
 - — функций Грина одноэлектронной системы 241, 253
- Приближение Борна 238
- высокой электронной плотности 218, 230
 - независимых электронов 9
 - хаотических фаз 100, 112, 230
 - Хартри — Фока 78
- Принцип Паули 34, 117, 205
- — нарушения в диаграммах 169, 173, 185
- Промежуточные состояния 204
- Пропагатор 263
- Пустое состояние 42
- Расходимость $\Delta E^{(2)}$ 119
- Ридберг, единица энергии 86
- Ряд Лорана 307
- Тейлора 366
- Свободный электронный газ 79
- — — кинетическая энергия 86
 - — — корреляционная энергия 117, 210
 - — — обменная энергия 88
 - — — расходимость поправки к энергии второго порядка 30
 - — — хартри-фоковская энергия газа 88
 - — — — орбитальная 81, 95
 - — — энергия в теории Бома и Пайнса 116
 - — — второго порядка в теории возмущений 88
- Система невзаимодействующих электронов 11, 12
- S-Матрица 283
- Спаривания операторов рождения и уничтожения 60, 189, 313
- Спиновые переменные 11, 257
- — исключение из одночастичной функции Грина 258
 - — функции 12, 70, 79, 259
- Существенно особая точка функции 307
- Сфера Ферми 80, 86, 267, 275, 277

- Теорема Вика 182, 312
 — для одночастичной функции Грина 287
 — — энергии основного состояния 175
 — Коши 307
 — об интеграле Фурье 303
 — о вычетах 307
 — — связанных диаграммах 193
 Теория возмущений бриллюэн-вигнеровская 315
 — — для свободного электронного газа 85, 88
 — — — — — поправка второго порядка 88, 89
 — — — — — первого порядка 85, 87
 — — — — — ряд теории возмущений для корреляционной энергии 216
 — — рэлей-шредингеровская 25, 142, 206, 208, 315
 — — — — — определение поправок $\Delta E^{(n)}$ 28, 143
 — — — — — получение поправок $\Delta E^{(1)}$ и $\Delta E^{(2)}$ из адиабатической формулы 142
 — — — — — представление ΔE как суммы вкладов фейнмановских диаграмм 208
 — — — — — проекционный оператор R 26
 — — — — — промежуточные состояния 205
 — Гелл-Манна и Бракнера 216
 — — — — — сравнение с теорией Бома и Пайнса 229
 — плазменных колебаний Бома и Пайнса 99, 122, 229
 — — — — — дополнительные условия 105, 106
 — — — — — унитарное преобразование 106
 — потенциального рассеяния 238
 — — — — — борновское приближение 238
 — — — — — условие сходящихся и расходящихся волн 238
 — — — — — разбавленных твердых растворов 243
 — Савады 231
 Техника спариваний 60, 97
 — — расчет матричных элементов операторов H_0 и H' 65
 Унитарное преобразование 296
 Унитарность оператора $U(t, t')$ 131
 Унитарный оператор 296
 Уравнение Хартри 76
 — Хартри — Фока 73, 75
 — — — — — для свободного электронного газа 80
 — Шредингера временное 126
 — — — — — одноэлектронное 232
 — — — — — многоэлектронное 10, 17, 68
 Уравнения движения гейзенберговских операторов 129, 280, 288
 — — — — — для одночастичной функции Грина 291
 — — — — — оператора $U(t, t')$ 131
 Условие замкнутости системы функций 14
 Условия Коши — Римана 306
 Фейнмановские диаграммы
 — — вакуум-вакуумные 204
 — — вертексы 156
 — — вершины 157
 — — второго порядка 170
 — — вычисление вкладов 168
 — — для одночастичной функции Грина 286
 — — — — — энергии основного состояния 156, 204
 — — — — — индексы на линиях 158
 — — — — — кольцевые в теории Гелл-Манна и Бракнера 219
 — — — — — линии взаимодействия 156
 — — — — — входящие и выходящие, идущие снизу вверх и сверху вниз 157
 — — — — — несвязанные части их 175
 — — — — — первого порядка 119, 168
 — — — — — петли 161, 181, 194
 — — — — — противоречащие или нарушающие принцип Паули 169, 173, 185, 188
 — — — — — процедура построения 164
 — — — — — связанные и несвязанные 175, 186
 — — — — — тип 178, 202
 — — — — — топологически эквивалентные 178
 — — — — — третьего порядка 174
 Фермиевская дырка 119
 Фермионы 12
 Фон положительного заряда 79, 103
 Фотоны 12
 Функции Грина временного одноэлектронного уравнения Шредингера 251
 — — — — — для многоэлектронных систем 254

- Функции Грина невременного одно-
 электронного уравнения Шредингера 232
 — — — — — выражение через
 собственные функции и собствен-
 ные значения 233
 — — — — — дифференциальное
 уравнение 232
 — — — — — операторные 249
 — — — — — процедура регу-
 ляризации с помощью η 235
 — — — — — свободные 239
 — — — — — фурье-образ 241
 — спектральной плотности 272, 322
 — — для невзаимодействующих
 электронов 273
 Функция аналитическая 306
 — голоморфная 306
 — Грина граничной задачи для ли-
 нейного дифференциального урав-
 нения 301
 — — двухчастичная 254, 291, 323
 — — — определение 291
 — — — одночастичная 254, 256, 266, 288
 — — — дифференциальное уравне-
 ние в случае невзаимодействующих
 электронов 269
 — — — лемановское представление
 270, 322
 — — — невзаимодействующих элек-
 тронов 266
 — — — разложение в ряд по тео-
 рии возмущений 281
 — — — свободного электронного
 газа 263
 — — — уравнение движения 291
 — — — фейнмановские диаграммы
 286
 — — — физическая интерпретация
 261
 — — — формула с S -матрицей 285
 — — — фурье-образ 266
 δ -функция Дирака 14, 298, 303, 304
 θ -функция Хевисайда 256, 267
 Функция регулярная 306
 Фурье-компонента плотности элек-
 тронов 101
 Хартри-фоковская энергия основного
 состояния 77
 Хартри-фоковское уравнение 75
 Химический потенциал 271
 Числа заполнения 36
 — — представление 31
 Элементарные возбуждения 101
 Энергетические поправки n -го поряд-
 ка 28
 — — — — выраженные в виде сум-
 мы вкладов фейнмановских диа-
 грамм 204, 206
 — — — уровни квантовомеханической си-
 стемы, определение 11
 — — — — уравнение для нахождения
 18
 Энергия второго порядка 29, 209, 211
 — основного состояния 11, 69, 139,
 193, 203
 — — — электронного газа в при-
 ближении Боме — Пайнса 115
 — — — — — теории плазменных
 колебаний 114
 — — — — — фейнмановских
 диаграмм 203
 — — — — — хартри-фоковском
 приближении 78, 79, 85
 — — — — — выраженная через од-
 ночастичную функцию Грина 280
 — — — — — невозмущенная 86
 — первого порядка 28, 204, 210
 — плазмона 101
 — Ферми 86
 Эрмитова сопряженность 55, 293
 Эрмитов оператор 238

Предисловие переводчика	8
Предисловие автора	7
Глава 1. КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В МНОГОЭЛЕКТРОННУЮ ПРОБЛЕМУ	9
§ 1. Введение	9
§ 2. Уравнение Шредингера	10
§ 3. Однодетерминантные волновые функции	14
§ 4. Матричные элементы гамильтониана	17
1. Матричные элементы оператора H_0	20
2. Матричные элементы оператора H'	22
§ 5. Теория возмущений	25
Глава 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ (ФОРМАЛИЗМ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ)	31
§ 1. Операторы рождения и уничтожения	31
§ 2. Числа заполнения	36
§ 3. Коммутационные соотношения	38
§ 4. Вакуумное состояние	41
§ 5. Гамильтониан	42
1. Матричные элементы оператора H_0 для одноэлектронной системы	44
2. Матричные элементы оператора H' для двухэлектронной системы	44
§ 6. Матричные элементы оператора H для общей N -электронной системы	46
1. Матричные элементы оператора H_0	47
2. Матричные элементы оператора H'	49
§ 7. Доказательство эрмитовой сопряженности операторов c_i и c_i^\dagger	55
§ 8. Полевые операторы	56
<i>Примечание переводчика. Техника спариваний и применение ее к расчету матричных элементов гамильтониана</i>	60
Глава 3. МЕТОД ХАРТРИ—ФОКА И СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ	68
§ 1. Метод Хартри—Фока	68
§ 2. Одноэлектронное хартри-фоковское уравнение	73
§ 3. Гамильтониан и хартри-фоковская энергия основного состояния	77

§ 4. Свободный электронный газ	79
1. Оператор кинетической энергии	82
2. Оператор взаимодействия	83
3. Другое рассмотрение оператора взаимодействия	84
§ 5. Первый порядок теории возмущений для свободного электронного газа	85
§ 6. Второй порядок теории возмущений для свободного электронного газа	88
1. Случай электронов с антипараллельными спинами	90

<i>Примечание переводчика</i> Вычисление некоторых интегралов в теории свободного электронного газа и применение техники спариваний	94
---	----

Глава 4. ПЛАЗМЕННЫЕ КОЛЛЕКТИВНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ГАЗЕ

§ 1. Краткое введение в теорию плазменных колебаний	99
§ 2. Квантовомеханическая теория	103
§ 3. Энергия основного состояния	114
§ 4. Корреляционная энергия	117
1. Крупномасштабная корреляционная энергия	118
2. Мелкомасштабная корреляционная энергия	118

<i>Примечание переводчика</i> Вычисление некоторых интегралов в теории свободного электронного газа	123
---	-----

Глава 5. ШРЕДИНГЕРОВСКОЕ И ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 1. Временная эволюция и представление Шредингера	126
§ 2. Гейзенберговское представление	127
§ 3. Представление взаимодействия	129
§ 4. Интегральное уравнение для $U(t, t')$	132
§ 5. Операция хронологизации	134

Глава 6. АДИАБАТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА И ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

§ 1. Адиабатическая гипотеза	138
§ 2. Основное состояние	139
§ 3. Сравнение с формулами релей-шредингеровской теории возмущений	142

Глава 7. ФЕЙНМАНОВСКИЕ ДИАГРАММЫ

§ 1. Операторы рождения и уничтожения в представлении взаимодействия	148
§ 2. Гамильтониан взаимодействия и энергия основного состояния	150
§ 3. Операторы рождения и уничтожения частиц и дырок	153
§ 4. Фейнмановские диаграммы	156
1. Диаграммы первого порядка	156
2. Диаграммы второго и более высоких порядков	164
§ 5. Примеры вычисления вкладов от различных диаграмм в энергию основного состояния	168
1. Диаграммы первого порядка	168
2. Диаграммы второго порядка	170

	3. Диаграммы третьего порядка	174
§	6. Связные и несвязные диаграммы	175
§	7. Вакуум-вакуумные матричные элементы	181
§	8. Диаграммы, нарушающие принцип Паули	185
<i>Примечания переводчика. Вывод знакового правила для вакуум-вакуумного матричного элемента</i>		188
Глава 8. ТЕОРЕМА О СВЯЗНЫХ ДИАГРАММАХ		193
§	1. Формулировка и обсуждение теоремы	193
§	2. Несвязные диаграммы, составленные из фиксированных несвязанных частей	197
§	3. Доказательство теоремы о связных диаграммах	202
§	4. Энергия основного состояния	203
§	5. Промежуточные состояния	204
§	6. Другое представление ряда теории возмущений	206
Глава 9. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА		210
§	1. Энергия первого порядка	210
§	2. Энергия второго порядка	211
§	3. Корреляционная энергия свободного электронного газа при высоких плотностях в теории Гелл-Манна и Бракнера	216
	1. Ряд теории возмущений	216
	2. Суммирование вкладов кольцевых диаграмм	222
§	4. Сравнение с результатами плазменной теории	229
Глава 10. ФУНКЦИИ ГРИНА ДЛЯ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА		232
§	1. Невременное уравнение Шредингера	232
§	2. Энергетическая плотность состояний	239
§	3. Фурье-образ функции Грина свободного электрона	241
§	4. Энергетическая плотность состояний для одноэлектронной системы, подверженной малому возмущению	243
§	5. Операторные функции Грина	249
§	6. Временные функции Грина	251
Глава 11. ФУНКЦИИ ГРИНА ДЛЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ		
§	1. Введение	254
§	2. Одночастичная функция Грина	254
§	3. Исключение спиновых переменных	258
§	4. Физическая интерпретация функций Грина	261
§	5. Свободный электронный газ	263
§	6. Невзаимодействующие электроны	266
§	7. Дифференциальное уравнение для функции Грина для невзаимодействующей многоэлектронной системы	269
§	8. Лемановское представление	270
§	9. Средние значения операторов чисел заполнения и существование сферы Ферми	275
§	10. Энергия основного состояния	278
§	11. Построение разложения функций Грина по теории возмущений	281
§	12. Уравнение движения для одночастичной функции Грина	288

<i>Приложение I.</i>	ЭРМИТОВЫ ОПЕРАТОРЫ	293
<i>Приложение II.</i>	УНИТАРНЫЕ ОПЕРАТОРЫ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ	296
<i>Приложение III.</i>	ПОЛЕЗНАЯ ИНТЕГРАЛЬНАЯ ФОРМУЛА	298
<i>Приложение IV.</i>	РЕШЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ МЕТОДОМ ФУНКЦИИ ГРИНА .	300
<i>Приложение V.</i>	ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФУРЬЕ	303
<i>Приложение VI.</i>	КОНТУРНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ	306
<i>Приложение VII.</i>	ТЕОРЕМА ВИКА	312
	<i>Задачи и упражнения</i>	<i>315</i>
	<i>Литература</i>	<i>324</i>
	<i>Предметный указатель</i>	<i>325</i>

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2 изд-во «Мир».

С. Реймс
**ТЕОРИЯ
МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ
СИСТЕМ**

Редактор Е. Майкова
Художник А. Смирнов
Художественный редактор Е. Самойлов
Технический редактор Н. Панфилова
Корректор И. Алексева

Сдано в набор 18/XI 1975 г. Подписано к печати 20/IV 1976 г.
Бумага тип. № 1 60×90¹/₁₆=10,5 бум. л. 21,0 усл. печ. л.
20,93 уч.-изд. л. Изд. № 2/8199. Цена 2 р. 30 к. Зак. 919

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л 52, Измайловский проспект, 29