

2. Основы диаграммной техники

2.1. Основные уравнения

Начнем эту главу с фундаментальных уравнений. Состояние одной частицы во внешнем поле с потенциалом U , который в общем случае может зависеть от пространственной координаты частицы \vec{r} и времени t , $U = U(\vec{r}, t)$, описывается волновой функцией. Она в свою очередь также является функцией \vec{r} и t , $\Psi(\vec{r}, t)$. Волновая функция электрона определяется из зависящего от времени уравнения Шредингера, которое в принятой нами системе единиц выглядит следующим образом [ЛЛ]

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

где $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ и x, y, z – компоненты вектора \vec{r} , $|\vec{r}| = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

Первый член в квадратной скобке (2.1) представляет оператор *кинетической энергии* частицы, в то время как второй $U(\vec{r}, t)$ является оператором *потенциальной энергии*. В общем случае, *потенциал* $U(\vec{r}, t)$ может зависеть от скорости частицы. Оператор импульса частицы определяется обычным образом

$$\hat{p} = -i\vec{\nabla} \equiv -i \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (2.2)$$

Здесь \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} – единичные векторы в направлении осей x, y и z , соответственно. Используя (2.2), выражение для оператора кинетической энергии может быть представлено в таком же виде, как и в классической механике, $E_{kin} = \hat{p}^2/2$.

Если потенциал U не зависит от t , $U = U(\vec{r})$, уравнение (2.1) и искомая волновая функция преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\Delta}{2} + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) &= E \Psi(\vec{r}), \\ \Psi(\vec{r}, t) &= \exp(-iE/t) \cdot \Psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь E – энергия частицы. Для случая одного электрона в кулоновском потенциале ядра имеем $U(r) = -Z/r$. Уравнение (2.3), так же как и (2.1), легко обобщить для системы N одинаковых частиц, находящихся в поле внешнего потенциала $U(r)$ и взаимодействующих друг с другом потенциалом $V(r_{ij}) = V(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|)$, который зависит только от расстояния между частицами. Прделав это, можно сконструировать

оператор полной энергии для рассматриваемой многочастичной системы. Это есть сумма операторов кинетической энергии движения индивидуальных частиц, к которой следует добавить соответствующую потенциальную энергию взаимодействия с внешним полем и с каждой другой частицей. Теперь этот оператор должен быть применен к полной многочастичной волновой функции Ψ , которая зависит от N векторов \vec{r}_i , $\Psi = \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$. Таким образом, приходим к следующему уравнению:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} + U(r_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V(r_{ij}) \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.4)$$

Все известные до настоящего времени микроскопические частицы принадлежат к одному из двух типов, называемых *фермионами* и *бозонами* [ЛЛ]. Эти частицы имеют полуцелое и целое значения спина, т.е. собственного (или внутреннего) углового момента, соответственно. Уравнение Шредингера для них одно и то же, но симметрия полной волновой функции $\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots \vec{r}_N)$ системы фермионов и бозонов, т.е. ее изменение при перестановке координат пары частиц $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$, - различная. В одной и той же точке пространства могут находиться только фермионы с разными проекциями спинов. Что касается электронов, спин которых равен $1/2$, то только два из них, с проекциями $+1/2$ и $-1/2$, могут быть в одной точке пространства. В противном случае волновая функция с совпадающими координатами $\vec{r}_i = \vec{r}_k$ равна нулю, а для этого она должна быть антисимметрична при замене $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$. Для бозонов перестановка пространственных координат частиц с одинаковой проекцией спина не меняет волновой функции Ψ , которая поэтому симметрична при замене $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$.

Чтобы получить из (2.4) уравнение для многоэлектронного атома, надо заменить потенциал $U(r_i)$ на $-Z/r_i$ и $V(r_{ij})$ на $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, что приводит к следующему выражению

$$\left[-\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.5)$$

Отметим, что уравнение (2.4) может быть использовано также для описания других многочастичных нерелятивистских систем, т.е. таких, составляющие которых движутся со скоростями v много меньшими скорости света c . Например, уравнение (2.4) может быть легко обобщено для того, чтобы описать, скажем, двухатомную молекулу, состоящую из двух разных атомов a and b с зарядами ядра Z_a и Z_b , соответственно. Снова, как это уже было сделано выше, нужно просто взять операторы

полной кинетической и потенциальной энергии и применить их к волновой функции полной системы. Тогда получается:

$$\left[-\frac{\Delta_a}{2M_a} - \frac{\Delta_b}{2M_b} + \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{Z_b}{r_{ib}} \right) \right] \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

Здесь $r_{ab} = |\vec{R}_a - \vec{R}_b|$, $r_{ia} = |\vec{r}_i - \vec{R}_a|$ и $r_{ib} = |\vec{r}_i - \vec{R}_b|$, \vec{R}_a и \vec{R}_b являются координатами ядер a и b , соответственно. Обобщение (2.6) для многоатомной молекулы очевидно.

Уравнение (2.5) является основным для многоэлектронных атомов, которые рассматриваются в этой книге.

В этом уравнении полностью пренебрегается релятивистскими эффектами, включая наиболее важные из них. В частности, пренебрегается так называемым спин-орбитальным взаимодействием, которое связывает спин электрона с его орбитальным угловым моментом. Оно может быть учтено добавлением, наряду с потенциалом $(-Z/r)$, еще и так называемого спин-орбитального члена [ИС]. Для тяжелых атомов, особенно для их внутренних электронов, скорость которых сравнима со скоростью света, эта добавка недостаточно точна, и требуются более радикальные изменения в уравнении (2.5). А именно, для случая одного электрона в кулоновском поле ядра, вместо уравнения Шредингера (2.3), надо использовать уравнение Дирака [БЛП]

$$\left(-ic\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta c^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E \Psi(r). \quad (2.7)$$

Здесь $\vec{\alpha}$ и β есть матрицы Дирака размером 4×4 , а волновая функция ψ есть четырехкомпонентный вектор [БЛП], c – скорость света; энергия E включает энергию c^2 - массу покоя электрона. Хотя уравнение (2.7) выглядит очень просто, но решение его гораздо сложнее, чем (2.3), т.к. представляет в действительности систему из четырех связанных уравнений.

Аналогично уравнению (2.5) система уравнений, описывающая релятивистский атом с N электронами, может быть представлена в виде.

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-ic\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_i - \beta c^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.8)$$

Это уравнение очень часто используется в исследованиях тяжелых атомов и релятивистских атомных столкновений [1-3], хотя в такой записи имеется важная фундаментальная неточность. Действительно, межэлектронное взаимодействие не

является чисто кулоновским [БЛП]. Если электроны быстрые, т.е. их скорость приближается к скорости света, надо учесть *запаздывание* в их взаимодействии, или, другими словами, его зависимость не только от разности координат частиц r_{ij} , но также от временной разности $(t_i - t_j)$. Согласно квантовой электродинамике, электроны взаимодействуют путем обмена фотонами, скорость которых равна скорости света. Кроме этого, в процессе движения электроны и фотоны могут создавать, по крайней мере, временно, или *виртуально*, дополнительно некоторое число электрон-позитронных пар из вакуума. В результате, вместо уравнения (2.8) в действительности имеется практически нерешаемая система уравнений для реально неограниченного числа частиц. К счастью, однако, даже для атомов с большим зарядом ядра вышеупомянутые поправки очень малы и могут быть учтены как возмущения к уравнению (2.8) [4-6].

Если многочастичная система подвергается воздействию внешнего поля, зависящего от времени, приведенные выше уравнения должны быть модифицированы. Член $E\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ должен быть заменен членом, зависящим от времени $i\partial\Psi(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/\partial t$. Это есть следствие того факта, что многочастичная система, находящаяся в зависящем от времени внешнем поле, не имеет определенной энергии. Действительно, только полная энергия многочастичной системы в поле (вместе с энергией поля) может иметь определенное значение. Чтобы учесть взаимодействие с этим полем, к оператору потенциальной энергии $U(r)$ должен быть добавлен член, который описывает взаимодействие с этим дополнительным полем. Проиллюстрируем это двумя примерами, которые будут важны для этой книги. Присутствие однородного электрического поля с напряжённостью $\vec{E}(t)$, действующего на атом с N электронами, учитывается добавлением к оператору потенциальной энергии следующего выражения:

$$\Delta U(t) = \sum_{i=1}^N \vec{E}(t) \vec{r}_i . \quad (2.9)$$

Электромагнитное поле с векторным потенциалом $\vec{A}(\vec{r}, t)$ и скалярным потенциалом $\phi(\vec{r}, t)$ учитывается путем изменения оператора кинетической энергии и добавлением скалярного потенциала [БЛП]. Для уравнения Шредингера это означает введение следующей замены:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2} \rightarrow \sum_{i=1}^N \left(\left(\hat{p}_i - \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + \phi(\vec{r}, t) \right) . \quad (2.10)$$

Для уравнения Дирака требуется аналогичная замена:

$$\sum_{i=1}^N c\vec{\alpha}\hat{p}_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \left[c\vec{\alpha} \left(\hat{p}_i - \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right) + \varphi(\vec{r}_i, t) \right]. \quad (2.11)$$

Однако в этой книге рассматриваются только те случаи, когда электромагнитное поле достаточно слабо, так что его можно учитывать только как малое возмущение.

Во всех упомянутых выше случаях очень трудно решить точно уравнения Шредингера (2.3) или Дирака (2.7). Почти невозможно найти и представить даже численно соответствующую волновую функцию Ψ , которая для N частиц зависит от $3N$ переменных. Вот почему, как это уже обсуждалось во введении, упрощения являются неизбежными.

Чтобы описать коротко общий подход к этой проблеме, сделаем следующее. Уравнения Шредингера и Дирака очень часто представляются в компактной форме введением оператора Гамильтона \hat{H} , или *гамильтониана*, которым обозначается все, заключенное в квадратные скобки в этих уравнениях. Поэтому уравнение Шредингера, зависящее от времени, имеет вид

$$\hat{H}\Psi = i\partial\Psi/\partial t, \quad (2.12)$$

а стационарное уравнение Шредингера записывается соответственно в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.13)$$

Разделим полный гамильтониан \hat{H} на две части, \hat{H}_0 и \hat{H}_1 , $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$. В первую часть - в *невозмущенный гамильтониан* \hat{H}_0 - естественно включить сумму одночастичных операторов кинетической и потенциальной энергий отдельных электронов \hat{h}_i , $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$. Тогда оставшаяся часть гамильтониана \hat{H}_1 будет включать только

межчастичное взаимодействие. Можно сначала учесть \hat{H}_0 путем решения соответствующего уравнения для независимого движения одной частицы, и затем попытаться учесть \hat{H}_1 как возмущение. Такой подход, хотя и выглядит вполне естественным, ведет к очень большим трудностям и всегда требует использования довольно сложных волновых функций для всей многочастичной системы.

Поэтому мы сконцентрируем наше внимание на другом подходе, который возвращает нас к идеям Фейнмана [7] и позволяет избежать необходимости знать полную волновую функцию многочастичной системы. Что нам нужно для конкретных вычислений, так это одночастичные волновые функции и относительно простые интегралы, так называемые матричные элементы. Подынтегральные выражения

последних включают произведения двух или четырех одночастичных волновых функций и взаимодействие с внешним полем, или межчастичное взаимодействие, соответственно.

2.2. Решение одночастичных уравнений

Имеется ряд случаев, когда уравнение (2.13) имеет аналитическое решение. Для начала рассмотрим свободную частицу. Ее волновая функция $\varphi(\vec{r})$ является *плоской волной* и характеризуется импульсом частицы \vec{p} [ЛЛ]:

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\vec{p}\vec{r}) \quad (2.14)$$

Здесь импульс \vec{p} связан с энергией частицы E соотношением $E = \vec{p}^2/2$. Численные коэффициенты в (2.14) определяются из условия нормировки волновых функций:

$$\int \varphi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(\vec{p} - \vec{p}'), \quad (2.15)$$

где $\delta(\vec{p} - \vec{p}')$ дираковская трехмерная *дельта-функция*, которая определяется из следующего интегрального соотношения:

$$\int f(\vec{q}) \delta(\vec{q} - \vec{a}) d\vec{q} = f(\vec{a}). \quad (2.16)$$

Состояния частицы, описываемые различными волновыми функциями, но имеющие те же самые энергии, называются *вырожденными*. Поэтому состояние свободной частицы является неявно вырожденным, так как все бесконечное число состояний с различными \vec{p} , но с тем же самым значением модуля $|\vec{p}|$, имеет ту же самую энергию.

Рассмотрим электрон в кулоновском поле ядра, которое описывается уравнением (2.3) с $U(r) = -Z/r$. Так как кулоновское поле является сферически симметричным, то возможно (и удобно) представлять волновую функцию как произведение радиальной $R(r)$, угловой $Y(\theta, \phi)$ и спиновой χ частей:

$$\varphi_{n(E)lm_s}(\vec{r}) = R_{n(E)}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_s. \quad (2.17)$$

Здесь n есть *главное квантовое число*, l – *угловое (или орбитальное) квантовое число*, и m и s – проекции углового и спинового моментов, соответственно, на одно произвольно заданное направление системы координат, θ и ϕ – полярный и азимутальный углы вектора \vec{r} . Значения n , l и m есть целые числа и могут принимать следующие значения: n – любые от 1 до ∞ , в то время как m и l меняются внутри следующих интервалов: $0 \leq l \leq (n-1)$, и $-l \leq m \leq l$. Проекция спина s электрона принимает 2 значения: $1/2$ или $-1/2$.

Аналитическое выражение для $Y_{lm}(\theta, \phi)$, χ_s и формулы, которые помогают интегрировать по угловым переменным θ , ϕ и суммировать по спиновым проекциям s различные произведения этих функций, могут быть найдены, к примеру, в книге [ИС]. Общие аналитические выражения для радиальных волновых функций довольно сложны, однако они приведены почти во всех учебниках по квантовой механике, например, в [ЛЛ].

В кулоновском поле $-Z/r$ существует бесконечное число связанных состояний с дискретными значениями энергий E_n , $E_n = -1/2n^2$, соответствующих различным n . Состояния с заданным главным квантовым числом n являются $2n^2$ -кратно вырожденными: существует $2n^2$ состояний с такой же энергией, но разными волновыми функциями. Они образуют так называемую *атомную оболочку*, или просто *оболочку*. Она имеет $2(2l+1)$ состояний с тем же l , но разными m и s . Набор состояний с данным n и l является $2(2l+1)$ -кратно вырожденным и образует *подоболочку*. Однако в дальнейшем это состояние с определенными n и l чаще будем называть оболочкой (например $1s$ или $3d$ оболочка) за исключением специальных случаев. Волновые функции ортогональны и могут быть нормированы (т.е. *ортонормированы*). Это означает, что выполняется следующее соотношение:

$$\int \varphi_{nlms}^*(\vec{r}) \varphi_{n'l'm's'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \quad (2.18)$$

Здесь $\delta_{jj'}$ - символ Кронекера, $\delta_{jj} = 1$ и $\delta_{jj'} = 0$, если $j \neq j'$.

Для положительной энергии, т.е. в *сплошном спектре*, волновая функция электронного состояния существует для любого значения $E > 0$. Помимо энергии E она определяется также квантовыми числами l , m , и s . Условие нормировки для положительной энергии несколько другое, чем (2.18): символ Кронекера $\delta_{nn'}$ заменяется на одномерную дельта-функцию $\delta(E-E')$:

$$\int \varphi_{Elms}^*(\vec{r}) \varphi_{E'lms}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(E - E') \quad (2.19)$$

Интегралы между волновыми функциями сплошного и дискретного спектров равны, естественно, нулю.

В дальнейшем мы будем часто обозначать состояние, определяемое набором квантовых чисел, включая энергию (или импульс) одной буквой, например, i или k . Так, в случае кулоновского потенциала $i \equiv n(E), l, m, s$. Полный набор всех волновых функций – решений одночастичных уравнений Шредингера – имеет очень важное свойство, называемое полнотой [ЛЛ], которое представляется равенством:

$$\sum_k \varphi_k^*(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.20)$$

Суммирование в (2.20) включает и интегрирование по непрерывному спектру, если волновая функция определена сплошным набором значений импульса в случае свободной частицы или энергий в случае кулоновского потенциала. Уравнения (2.18) и (2.20), взятые вместе, позволяют представить любую функцию $f(\vec{r})$ в виде разложения по всему ряду решений любого заданного уравнения Шредингера:

$$f(\vec{r}) = \sum_k f_k \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Здесь, как и в (2.20), суммирование по k включает и интегрирование. Коэффициенты f_k определяются, согласно (2.20), из следующего интеграла

$$f_k = \int f(\vec{r})\varphi_k^*(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.22)$$

В дальнейшем мы будем нередко использовать такое разложение.

Теперь рассмотрим N невзаимодействующих одинаковых частиц в потенциале $U(r)$. Интересно знать, какие состояния должны быть заняты этими частицами для того, чтобы полная система имела наименьшую возможную энергию. Это происходит по-разному для фермионов и бозонов. Фермионы, т.е. в нашем случае атомные электроны, могут находиться только в разных состояниях k . Поэтому даже если энергия системы наименьшая, занятыми оказываются уровни, соответствующие не только низшей энергии одной частицы в потенциале $U(r)$. С ростом числа N частицы будут занимать один энергетический уровень за другим, начиная с наименьшего и далее к более высоким, до так называемого *Ферми-уровня* F . Квантовые числа F для заданного потенциала $U(r)$ будут зависеть от числа частиц N .

2.3. Диаграммы движения отдельной частицы

В этом параграфе мы представим диаграммную технику, с помощью которой рассмотрим вначале одночастичное уравнение Шредингера (2.3), а затем обобщим ее для рассмотрения многочастичных систем. Для этой цели преобразуем дифференциальное уравнение (2.3) в интегральное. Удобно предположить, что рассматриваемая частица находится под действием двух потенциалов, а именно, $[U(r) + W(r)]$, вместо одного $U(r)$. Выделим из соответствующего полного гамильтониана \hat{H} гамильтониан \hat{H}_0 , который включает операторы кинетической энергии $T = -\Delta/2$, и потенциальной энергии $U(r)$: $\hat{H}_0 = -\Delta/2 + U(r)$. Введем две функции $\psi_E(r)$ and $\varphi_E(r)$,

которые описывают состояния частицы с одной и той же энергией, но соответствуют разным гамильтонианам, а именно \hat{H} и \hat{H}_0 . Это означает, что

$$\begin{aligned} (\hat{H} - E_k)\psi_k(\vec{r}) &= 0 \\ (\hat{H}_0 - E_k)\varphi_k(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Здесь k , как и в предыдущем разделе, обозначает полный набор квантовых чисел, включая энергию E_k . Представим уравнение для $\psi_k(\vec{r})$ в интегральной форме:

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) \mathcal{W}(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.24)$$

Теперь найдем аналитическое выражение для так называемой *функции Грина* $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k)$. Для этого надо подействовать на уравнение (2.24) оператором $(\hat{H}_0 - E_k)$. Тогда ясно, что для удовлетворения уравнения (2.23) функция Грина должна быть решением следующего уравнения:

$$(\hat{H}_0 - E) G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.25)$$

Легко показать, что если оператором $(\hat{H}_0 - E_k)$ подействовать на координату \vec{r}' вместо \vec{r} , уравнение (2.25) также оказывается верным. Согласно (2.21), можно представить $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ как разложение по полному набору функций $\varphi_k(\vec{r})$:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{k'} f_{k'}(\vec{r}, E) \varphi_{k'}(\vec{r}'). \quad (2.26)$$

Коэффициенты $f_{k'}(\vec{r}, E)$ могут быть найдены довольно просто. Для этого следует подействовать оператором $(\hat{H}_0 - E)$ на координату \vec{r}' в (2.26) и воспользоваться уравнением (2.25), что ведет к следующему соотношению:

$$\sum_{k'} f_{k'}(\vec{r}, E) (E_{k'} - E) \varphi_{k'}(\vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.27)$$

Умножая (2.27) на $\varphi_k^*(\vec{r}')$ и интегрируя по \vec{r}' , получим выражения для коэффициентов $f_k(\vec{r}, E)$, что приводит к выражению для функции Грина:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_k \frac{\varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}')}{E - E_k + i\eta} \quad (2.28)$$

Здесь суммирование ведется по полному набору состояний - решений (2.3). Выражение (2.28) надо рассматривать в пределе $\eta \rightarrow 0$. Этот член вводится в знаменатель, чтобы точно определить, как решить проблему сингулярности в (2.28), которая появляется, когда E равно одному из значений E_k .

Заметим, что полюса функции Грина $E = E_k$ определяют одночастичные энергии. Вычеты функции Грина при $\vec{r} = \vec{r}'$ определяют одночастичную плотность $\rho_k(\vec{r})$

$=|\varphi_k(\vec{r})|^2$, т.е. вероятность обнаружить в точке \vec{r} рассматриваемую частицу, которая сама находится в состоянии k [ЛЛ]. Эти свойства функции Грина будут очень важны при дальнейшем рассмотрении рассеяния налетающей частицы на мишени - многочастичном объекте.

Простое уравнение (2.25) может быть решено символически. Для этого представим его в операторной форме:

$$(\hat{H}_0 - E)\hat{G}_0(E) = -\hat{1}. \quad (2.29)$$

Это уравнение имеет операторное же решение:

$$\hat{G}_0(E) = \frac{\hat{1}}{(E - \hat{H}_0)} \equiv (E - \hat{H}_0)^{-1}. \quad (2.30)$$

Очевидно, что аналогично G_0 , можно получить функцию Грина G для уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H} вместо \hat{H}_0 . Это может быть сделано заменой в (2.28) величин E_k и $\varphi_k(\vec{r})$ на энергии и волновые функции $\psi_k(\vec{r})$, которые являются решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H} . В операторном уравнении (2.30) то же самое может быть достигнуто заменой \hat{H}_0 на \hat{H} , что ведет к общей операторной формуле для одночастичной функции Грина:

$$\hat{G}(E) = (E - \hat{H})^{-1} \quad (2.31)$$

Наряду с интегральной формой для уравнения Шредингера (2.24) в дальнейшем потребуется и интегральное уравнение для функции Грина. В операторной форме его можно легко получить из (2.31), используя (2.30) и имея в виду, что $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$. Тогда в операторном виде получаем

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}. \quad (2.32)$$

В аналитической форме это уравнение выглядит следующим образом:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G(\vec{r}'', \vec{r}', E) d\vec{r}'' \quad (2.33)$$

Ясно, что благодаря произвольному выбору $U(r)$ и $W(r)$ существует выражение для $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$, аналогичное уравнению (2.28) для $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_k \frac{\psi_k^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}')}{E - E_k + i\eta}. \quad (2.34)$$

Уравнения (2.24) и (2.33) можно представить в виде бесконечного ряда по степеням потенциала W . Это можно сделать серией последовательных приближений в этих уравнениях. На первом шаге точные функции $\psi_k(\vec{r})$ и точная функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ в подынтегральном выражении должны быть заменены нулевыми

приближениями $\varphi_k(\vec{r})$ и $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ соответственно, что дает первое приближение. В качестве следующего шага точные значения волновой функции и функции Грина в подынтегральном выражении должны быть заменены членами первого приближения, что дает второе приближение. Продолжение такой итеративной процедуры ведет к бесконечной последовательности, которая для волновой функции выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r}) = & \varphi_k(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) W(r') \varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' + \\ & + \iint G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E_k) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}', E_k) W(r') \varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}'' d\vec{r}' + \dots \end{aligned} \quad (2.35)$$

Разложение для функции Грина выглядит так же:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = & G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}', E) d\vec{r}'' + \\ & + \iint G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}''', E) W(r''') G_0(\vec{r}''', \vec{r}', E) d\vec{r}'' d\vec{r}''' + \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

Если взаимодействие $W(r)$ мало, достаточно учесть несколько первых членов в этом разложении.

Можно представить разложения (2.35) и (2.36) графически с помощью диаграмм, используя ниже следующие обозначения.

а). Тонкая линия со стрелкой вправо и точкой на одном конце представляет волновую функцию частицы $\varphi_k(\vec{r})$ и $\varphi_k^*(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{c} \bullet \longrightarrow \\ \vec{r} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \varphi_k(\vec{r}), \quad (2.37a)$$

$$\longrightarrow \bullet \\ \vec{r} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \varphi_k^*(\vec{r}), \quad (2.37a')$$

б). То же самое, но с жирной линией представляет волновые функции частицы $\psi_k(\vec{r})$ и $\psi_k^*(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{c} \bullet \longrightarrow \\ \vec{r} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \psi_k(\vec{r}), \quad (2.37b)$$

$$\longrightarrow \bullet \\ \vec{r} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \psi_k^*(\vec{r}), \quad (2.37b')$$

в). Тонкая линия со стрелкой вправо и двумя точками на концах представляет функцию Грина для частицы $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$

$$\begin{array}{c} \bullet \longrightarrow \bullet \\ \vec{r} \qquad \vec{r}' \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad G_0(\vec{r}, \vec{r}', E), \quad (2.37c)$$

г). То же самое, но с жирной линией представляет точную функцию Грина для частицы $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$



$$\Leftrightarrow G(\vec{r}, \vec{r}', E), \quad (2.37d)$$

д). Вертикально ориентированная волнистая линия с крестиком на конце обозначает потенциал $W(r)$

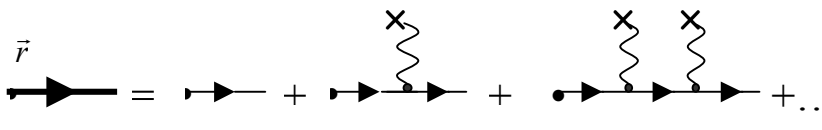


$$\Leftrightarrow W(r) \quad (2.37e),$$

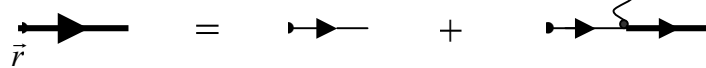
где точка означает точку взаимодействия с потенциалом.

Используя эти элементы, уравнения для волновых функций и функции Грина могут быть представлены в виде диаграмм. Ниже мы приводим оба выражения в виде бесконечной последовательности и интегрального уравнения:

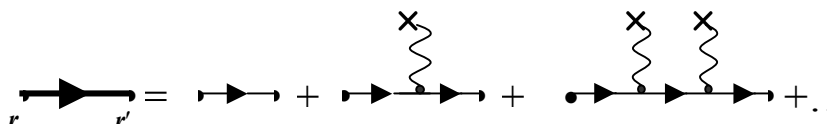
Волновая функция $\psi_k(\vec{r})$:



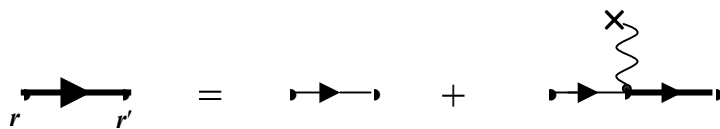
$$\Leftrightarrow \psi_k(\vec{r}) \quad (2.38a)$$



Функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$:



$$\Leftrightarrow G(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (2.38b)$$



Диаграммы (2.38a) и (2.38b) можно рассматривать как изображения развития во времени процесса взаимодействия между рассматриваемой частицей и внешним полем, представленным своим потенциалом $W(r)$. Время рассматривается как возрастающее слева направо, в общем случае от $-\infty$ к $+\infty$, или другими словами, от начала к концу рассматриваемого процесса. Как уже упоминалось во Введении, Р.Фейнман ввел диаграммное изображение физических процессов в квантовой

электродинамике [7]. В настоящей книге этот метод используется в значительно упрощенном варианте и адаптирован к специфике нерелятивистской многочастичной проблеме (детали см. в [8-11,АМ,АМУ]). Движение или распространение рассматриваемой частицы от одного момента взаимодействия с потенциалом $W(r)$ к другому в точках $\vec{r}^{(n)}$ and $\vec{r}^{(n+1)}$ представляется соответствующей функцией Грина. Поэтому последняя очень часто называется *пропагатором*.

Как вспомогательный, рассмотрим пример системы из N невзаимодействующих частиц в потенциалах $U(r)$ и $W(r)$. Основное внимание в этой книге будет уделено атомам в состоянии с наименьшей возможной энергией, т.е. находящимся в *основном состоянии*. Поэтому эти N частиц занимают все возможные низшие уровни энергии в поле потенциала $U(r)$, которое рассматривается как притягивающее, вплоть до Ферми-уровня F .

Чтобы изобразить систему из N частиц, можно начать с изображения всех N линий, направленных слева направо. Если N мало и равно 2 или 3, такой метод допустим. Для $N \gg 1$ он становится очень неудобным. Для существенного упрощения соответствующих диаграмм, основное состояние с N частицами можно рассматривать как вакуум и не изображать его совсем. Переход частицы, которая изначально была в состоянии i ниже Ферми-уровня ($i \leq F$), может произойти только в любое незанятое состояние k над Ферми-уровнем ($k > F$), переход в другие состояния запрещен в соответствии с принципом Паули. Поэтому в качестве вакуума можно рассматривать только такие состояния системы, в которых все уровни ниже Ферми-уровня заняты ($i \leq F$), а выше – свободны ($k > F$). Состояние вакуума невырождено. Для конечных систем вакуум соответствует состоянию с полностью заполненными подоболочками (см. определение в Разделе 2.2). Мы вообще не будем рисовать вакуум, но представим только переход из состояния i в k ($i \leq F, k > F$) как *рождение частично-дырочной пары*. Дырка (или *вакансия*) будут изображаться теми же самыми линиями, что и частица (и волновая функция, и функция Грина), но со стрелкой, направленной влево. При этом следующие обозначения будут добавлены к (2.37):

а). Тонкая линия со стрелкой влево и точкой на конце представляет волновые функции дырки (вакансии) $\phi_i^*(\vec{r})$ и $\phi_i(\vec{r})$, соответственно

$$\leftarrow \bullet \quad \Leftrightarrow \quad \phi_i^*(\vec{r}), \quad (2.39a)$$

$$\bullet \rightarrow \quad \Leftrightarrow \quad \phi_i(\vec{r}), \quad (2.39a')$$

б). То же самое, но с жирной линией представляет волновые функции дырки $\psi_i^*(\vec{r})$ and $\psi_i(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{c} \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \psi_i^*(\vec{r}), \quad (2.39b)$$

$$\begin{array}{c} \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \\ \text{---} \leftarrow \text{---} \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \psi_i(\vec{r}), \quad (2.39b')$$

в). Тонкая линия со стрелкой влево и двумя точками на концах представляет функцию Грина дырки $G_0^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i)$

$$\begin{array}{c} \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad G_0^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i), \quad (2.39c)$$

г). То же самое, но с жирной линией представляет функцию Грина дырки $G^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i)$

$$\begin{array}{c} \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad G^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i). \quad (2.39d)$$

Обозначение для внешнего потенциала $W(r)$ остается прежним.

Если рассматриваемая конечная система имеет несколько частиц (дырок) выше (ниже) Ферми-уровня, каждая из них должна быть изображена отдельно. Для объектов с макроскопически большим числом $N \gg 1$, таких как жидкости или твердые тела, присутствие нескольких частиц n над Ферми-уровнем или дырок ниже его обычно не существенно. Соответствующие поправки очень малы, будучи порядка $n/N \ll 1$. Для этих объектов их основное состояние можно рассматривать как вакуум независимо от точного числа N .

Даже для систем с N невзаимодействующими частицами имеется существенное различие между функциями Грина частиц и дырок, а именно, сумма по k для состояний частиц включает только члены с $k > F$, в то время как для дырок сумма берется только по $i \leq F$.

Теперь учтем воздействие $W(r)$ для всех N частиц и установим связь между функциями Грина (2.30) и (2.34), т.е. между

$$\begin{array}{c} \bullet \text{---} \rightarrow \text{---} \bullet \quad (\bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet) \quad \text{или} \quad \bullet \text{---} \rightarrow \text{---} \bullet \quad (\text{---} \leftarrow \text{---} \bullet) \\ \text{и} \\ \bullet \text{---} \rightarrow \text{---} \bullet \quad (\bullet \text{---} \leftarrow \text{---} \bullet) \quad \text{или} \quad \bullet \text{---} \rightarrow \text{---} \bullet \quad (\text{---} \leftarrow \text{---} \bullet). \end{array}$$

Эта связь становится существенно отличной от приведенной в (2.38а,б), так как появляются новые элементы взаимодействия с потенциалом $W(r)$. Действительно, вместе с элементом рассеяния частицы на потенциале

(2.40а)

добавляются три других элемента. Это – рассеяние дырки (вакансии)

(2.40b)

и элементы рождения и аннигиляции частично-дырочной пары

(2.41)

В результате, после учета этих элементов, уравнения для волновой функции и функции Грина оказываются следующими:

(2.42а)

(2.42b)

Последние члены в правой части этих уравнений называются диаграммами «назад по времени», так как они включают элемент обращения времени, в то время как все другие, приведенные выше, называются диаграммами «вперед по времени».

Аналитически действие внешнего статического потенциала $W(r)$ на частицу представляется матричным элементом $\langle k | W | k' \rangle$ [ЛЛ]

$$\langle k | W | k' \rangle \equiv \int \varphi_k^*(\vec{r}) W(r) \varphi_{k'}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.43)$$

Чтобы описать следующие шаги в использовании аппарата теории многих тел, необходимо приводить не только диаграммы, но и аналитические выражения для волновых функций. Подставляя (2.28) в (2.24) и помня о различии между функцией

Грина частицы и дырки, получаем аналитическое выражение, соответствующее (2.42a):

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) + \sum_{k' > F} \frac{\varphi_{k'}(\vec{r})}{E_k - E_{k'}} \langle k' | W | \tilde{k} \rangle + \sum_{i \leq F} \frac{\varphi_i(\vec{r})}{E_k - E_i} \langle i | W | \tilde{k} \rangle, \quad (2.44)$$

где $\langle k' | W | \tilde{k} \rangle \equiv \int \varphi_{k'}^*(\vec{r}) W(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) d\vec{r}$.

Теперь мы имеем все необходимое, чтобы представить движение одной частицы в системе многих не взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем не зависящем от времени поле.

2.4. Учет внешнего поля, зависящего от времени, и межчастичного взаимодействия.

Начнем этот раздел с рассмотрения простейших возможных эффектов от внешнего зависящего от времени поля $\vec{A}(\vec{r}, t)$, действующего на систему из $N \gg 1$ идентичных ферми-частиц, которые движутся в потенциале $U(r)$. Допустим, что изначально система находится в основном состоянии, со всеми занятыми одночастичными уровнями ниже Ферми-уровня и свободными – выше этого уровня. После разложения зависящего от времени потенциала в интеграл Фурье его можно представить бесконечной совокупностью членов $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ с частотами ω :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int [\vec{A}(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} + A^*(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t}] d\omega. \quad (2.45)$$

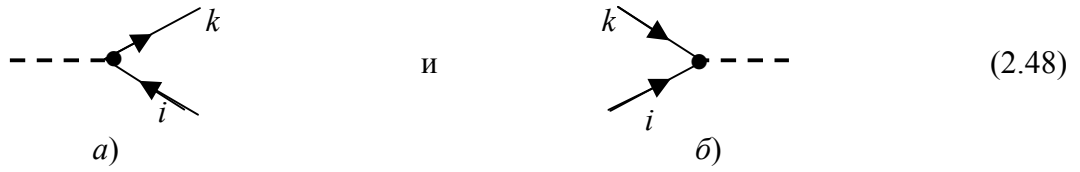
Поэтому, не теряя общности, можно рассматривать элементарное действие внешнего поля как излучение или поглощение кванта поля $\vec{A}(\vec{r}, t)$ с частотой ω . Поле $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ обозначается пунктиром с кружком на конце, что обозначает взаимодействие между полем и частицей:

$$- - - - \bullet \quad \Leftrightarrow \quad \vec{A}(\vec{r}, \omega). \quad (2.46)$$

Потенциал $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, действующий на рассматриваемую систему, ведет к переходу частицы с уровня i ниже Ферми-уровня на уровень k выше его. Можно сказать, что в результате поглощения кванта внешнего поля $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ возникает частично-дырочная пара $k-i$. В низшем порядке теории возмущений по $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ действие этого поля описывается матричными элементами [ЛЛ]

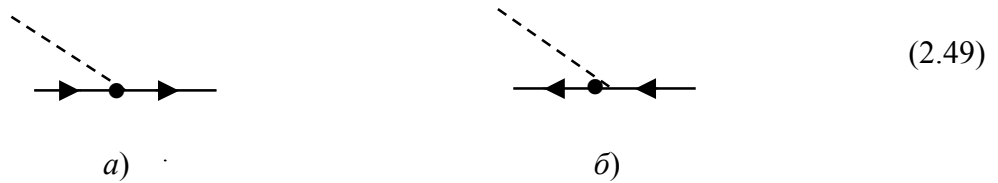
$$\langle k | \vec{A} | i \rangle \equiv \int \varphi_k^*(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}, \omega) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Частично-дырочная пара $k\bar{i}$ может «аннигилировать», т.е. исчезнуть, испуская квант внешнего поля. Рождение и аннигиляция представляются следующими диаграммами:



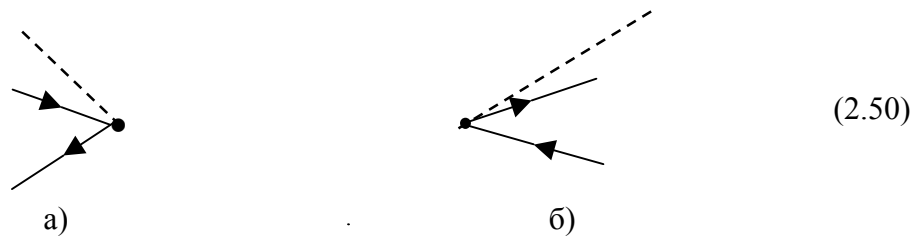
что соответствует матричным элементам $\langle k|\vec{A}|i\rangle$ и $\langle i|\vec{A}^*|k\rangle$, соответственно.

Частица или дырка могут поглощать или испускать квант. Это описывается матричными элементами $\langle k|\vec{A}|k\rangle$ и $\langle i|\vec{A}|i\rangle$ (а также $\langle k|\vec{A}^*|k\rangle$ и $\langle i|\vec{A}^*|i\rangle$), соответственно. Процесс поглощения фотона изображается следующим образом:



Испускание фотона представляется теми же диаграммами (2.49), но с пунктирной линией кванта, направленной вправо.

Существующая частично-дырочная пара $k-i$ может аннигилировать, не только испуская квант, но также и поглощая его. Вакуум может одновременно рожать пару $k-i$ и испускать квант. Соответствующими матричными элементами являются $\langle i|\vec{A}|k\rangle$ и $\langle k|\vec{A}^*|i\rangle$. Они изображаются следующими двумя диаграммами:



Заметим, что диаграммы (2.50) могут быть образованы вращением линий частицы и дырки вокруг точки взаимодействия в диаграммах (2.48). Это вращение преобразует линию, описывающую частицу, в линию, представляющую дырку, и наоборот. Конечно, это верно не только для частотно-зависимого, но и для статического внешнего поля.

Диаграммы (2.48-2.50) представляют простейшие возможные механизмы взаимодействия системы с внешним полем, зависящим от времени. Кванты могут или

поглощаться, или испускаться. Диаграммы (2.48а, 2.49) называются “вперед по времени», как и (2.41). Диаграммы (2.50) называются диаграммами «с обращением времени», также соответствуя обозначению, введенному для элемента (2.41).

На первый взгляд, два элементарных процесса (2.50) запрещены законом сохранения энергии. Требования этого закона обсуждаются ниже в этой главе. Здесь достаточно заметить, что рассматриваемые матричные элементы представляют не только реальные, но также временные или виртуальные физические процессы, в которых закон сохранения энергии не должен выполняться.

Представленная система простейших диаграмм (2.48-2.50) может быть легко модифицирована, если внешнее поле будет зависеть не только от координаты (и времени), но также, скажем, от спина частиц.

Теперь учтем взаимодействие между частицами нашей системы. Мы предполагаем, что оно чисто парное и описывается потенциалом V , который зависит только от расстояния между частицами $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$, $V = V(r_{ik})$. Потенциал $V(r_{ik})$ обозначается вертикально ориентированной волнистой линией

$$\begin{array}{c} \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \end{array} \Leftrightarrow V(r_{ik}) \quad (2.51)$$

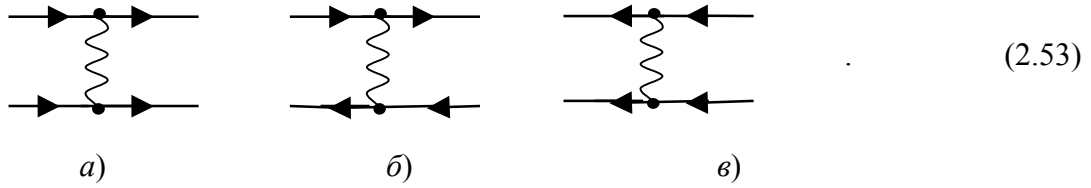
Вертикальная ориентация волнистой линии подчеркивает тот факт, что V не зависит от времени и таким образом не включает запаздывание. Это означает, что начало и конец взаимодействия, описываемые $V(r_{ik})$, соответствуют одному и тому же моменту времени.

В низшем порядке теории возмущений по $V(r_{ik})$ действие межэлектронного потенциала описывается матричными элементами [ЛЛ]

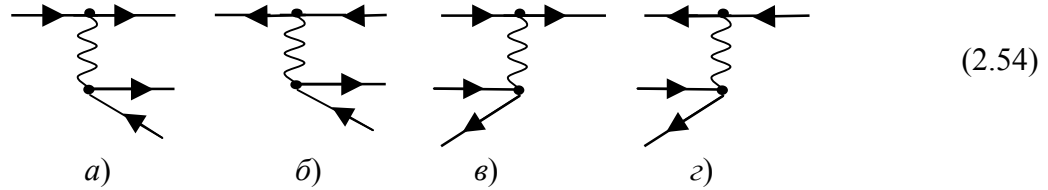
$$\langle k_1 k_2 | V | k'_1 k'_2 \rangle \equiv \iint \phi_{k_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_2}^*(\vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \phi_{k'_1}(\vec{r}_1) \phi_{k'_2}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.52)$$

Наряду с матричными элементами (2.52), которые описывают взаимодействие частиц в состояниях k_n и k_n' , есть ряд других, которые включают дырочные состояния i_n и i_n' . Все многообразие их может быть получено заменой $\phi_k^*(\vec{r})$ [$\phi_k(\vec{r})$] на $\phi_i(\vec{r})$ [$\phi_i^*(\vec{r})$] или $\phi_i^*(\vec{r})$ [$\phi_i(\vec{r})$].

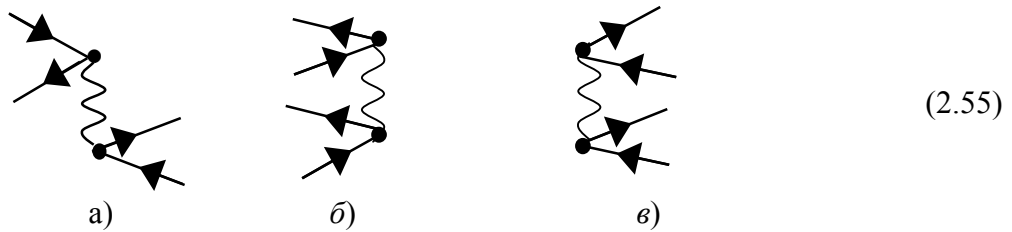
Взаимодействие $V(r_{ik})$ определяет ряд элементарных процессов. Во-первых, к ним относится рассеяние двух частиц или двух дырок, или частицы и дырки друг на друге, что изображается следующими диаграммами, соответственно:



Благодаря действию потенциала V частица (дырка) могут рождают частично-дырочную пару, или существующая пара может «аннигилировать», т.е. поглощаться частицей (дыркой). Это изображается следующим образом:



Частично-дырочная пара может аннигилировать благодаря присутствию межчастичного взаимодействия $V(r_{ik})$, и затем порождать другую частично-дырочную пару, что изображается элементарной диаграммой (2.55а). Взаимодействие V ведет к двум другим элементарным процессам, представленным двумя диаграммами. Одна из них, (2.55б), изображает одновременную аннигиляцию двух частично-дырочных пар, т.е. их переход в вакуум, а другая, (2.55в), представляет одновременное рождение двух электрон-дырочных пар из вакуума:



Заметим, что, как и для взаимодействия с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, используя диаграммы (2.53а), все другие, а именно, (2.53б-55) могут быть легко образованы просто вращением линий частицы и дырки вокруг точек – концов линий взаимодействия (2.51). Это вращение, как уже говорилось выше, преобразует линию, описывающую частицу, в дырку, и наоборот.

Диаграммы (2.53а,б) представляют простейшие возможные механизмы взаимодействия двух частиц (дырок) друг с другом в присутствии многочастичного вакуума. Дополнительная частица (дырка) может взаимодействовать с системой, рассматриваемой в ее основном состоянии (вакууме), что изображается (2.54). Диаграммы (2.53б) и (2.55а) представляют простейшие механизмы взаимодействия

частично-дырочных пар. Вышеупомянутые процессы, развивающиеся во времени, изображаемые диаграммами (2.53) и (2.55а), называются диаграммами «вперед во времени», как это уже было указано по отношению к (2.41) и (2.48). Заметим, что (2.55а) может быть получена из (2.53б) перестановкой линий частиц (дырок). Поэтому диаграмма (2.55а) называется *обменной диаграммой*, в то время как (2.53б) – *прямой диаграммой*.

Полезно иметь в виду, что система простейших диаграмм (2.53-2.55) может быть относительно легко модифицирована, если взаимодействие $V(r_{ik})$ зависит не только от межчастичного расстояния r_{ik} , но также от времени, включая, скажем, запаздывание, а также спин частиц (дырок). Некоторых усилий потребовало бы включение элементарных процессов, которые происходили бы благодаря присутствию фундаментальных трехчастичных взаимодействий, существующих наряду с двухчастичным потенциалом V . Такое взаимодействие трех тел может существовать в нерелятивистских многоэлектронных системах как малая поправка к парному взаимодействию V . Поэтому, если необходимо, оно может быть учтено в низшем порядке теории возмущений.

До сих пор мы рассматривали в качестве налетающих частицы того же типа, что и те, из которых состоит сама многочастичная система. Интересен случай, когда налетает другая частица, например, отрицательно заряженный мезон, а именно μ^- -мезон, или позитрон. Существенно, что между μ^- -мезоном и электроном, в отличие от позитрона и электрона, нет связанных состояний. Волновые функции «другой» частицы $\psi_g(\vec{r})$ и $\psi_g^*(\vec{r})$ и их функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ изображаются двойной линией со стрелкой, направленной влево, и одной или двумя точками на концах, соответственно:

$$\bullet \longrightarrow \equiv \Leftrightarrow \psi_g(\vec{r}), \quad (2.56a)$$

$$\longrightarrow \bullet \equiv \Leftrightarrow \psi_g^*(\vec{r}), \quad (2.56a')$$

$$\bullet \longrightarrow \bullet \equiv \Leftrightarrow G_g(\vec{r}, \vec{r}', E). \quad (2.56b)$$

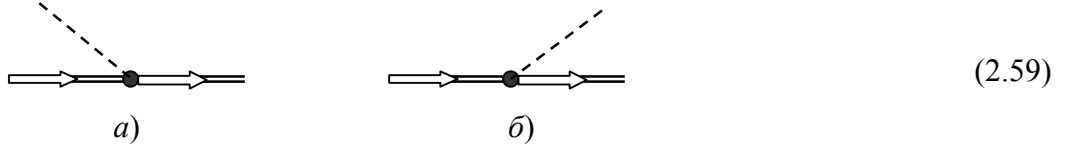
Конечно, в этом случае нет обращения времени, т.е. состояний дырки, соответствующих $\psi_g(\vec{r})$. Поэтому только простейшая диаграмма представляет взаимодействие этой частицы со статическим полем $W(r)$

$$\begin{array}{c} \times \\ | \\ \text{---} \bullet \text{---} \end{array} \quad (2.57)$$

Соответствующие матричные элементы $\langle g | \underline{W} | g' \rangle$, описывающие взаимодействие «другой» частицы со статическим внешним полем $\underline{W}(r)$, задаются следующим выражением:

$$\langle g | \underline{W} | g' \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}) \underline{W}(r) \psi_{g'}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.58)$$

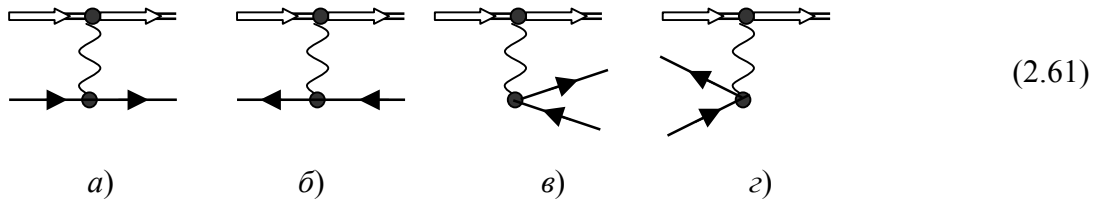
Взаимодействие этой частицы с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ изображается только двумя диаграммами, описывающими поглощение и испускание кванта:



Соответствующие матричные элементы, описывающие взаимодействие «другой» частицы с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, подобные (2.50), запишем в обычном виде $\langle g | \vec{A} | g' \rangle$ и $\langle g | \vec{A}^* | g' \rangle$, где

$$\langle g | \vec{A} | g' \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}, \omega) \psi_{g'}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.60)$$

Взаимодействие «другой частицы» через потенциал $\underline{V}(r_{ik})$ с частицей системы включает рассеяние на частице, на дырке, и рождение или аннигиляцию частично-дырочной пары:



Соответствующие матричные элементы, описывающие взаимодействие «другой» частицы с рождением частично-дырочной пары $\langle g i | V | g' k \rangle$, описываются следующим выражением

$$\langle g i | V | g' k \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}_1) \varphi_i^*(\vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{g'}(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.62)$$

Чтобы получить матричные элементы рассеяния «другой» частицы на частице (дырке) рассматриваемой системы [(2.61a) или (2.61b)], волновые функции $\varphi_i^*(\vec{r})$ [$\varphi_k(\vec{r})$] должны быть заменены на $\varphi_k^*(\vec{r})$ [$\varphi_i(\vec{r})$], соответственно.

Ситуация становится более сложной, если «другая» частица и частица системы могут образовать связанное состояние. Например, если «другая» частица, сталкивающаяся с многоэлектронной системой, есть позитрон e^+ , который имеет

связанное состояние с электроном, называемое *позитронием* Ps , тогда требуется учесть его образование. Мы обсудим это в деталях в связи с рассмотрением процесса рассеяния позитрона на атоме (см. главу 7).

2.5. Конструирование диаграмм и правила *соответствия*

Используя полный набор простейших диаграмм, представленных в предыдущем разделе, открывается возможность реализовать следующую программу изучения многочастичных процессов. Начнем с рассмотрения любого возможного физического процесса взаимодействия между внешним полем, зависящим от времени, или налетающей частицей, и многочастичной системой. Ниже пройдем путь от формулирования механизма рассматриваемого процесса, представленного простейшей диаграммой, до аналитического выражения, которое может быть использовано для вычисления вероятности рассматриваемого процесса. Элементарные диаграммы (2.37), (2.39-41), (2.46), (2.48-51), (2.53-55), (2.56-57), (2.59) и (2.61) образуют полный «словарь» для «языка» теории многих тел. Используя этот язык, можно конструировать не только простейшие диаграммы, представляющие любой физический процесс, который может существовать в рассматриваемой многочастичной системе, но и более сложные их варианты. Мы покажем на конкретных примерах, как это может быть сделано.

Кроме того, далее покажем, что эти диаграммы сконструированы таким образом, что они прямо представляют амплитуды физических процессов. Приведенные выше «слова» диаграммного «языка» помогут также ввести поправки к простейшим диаграммам путем учета членов более высокого порядка по межчастичному взаимодействию или по внешнему полю, как зависящему от времени, так и статическому.

Однако для того чтобы написать даже простое предложение, недостаточно иметь слова, надо знать и правила грамматики. Поэтому сформулируем нашу «грамматику» для теории многих тел, в частности для процессов взаимодействия внешних, в общем случае зависящих от времени, полей и/или различных налетающих частиц с многочастичной системой.

Во-первых, представим физический процесс как развивающийся во времени t , от так называемого начального состояния (при $t = -\infty$) к конечному (при $t = +\infty$). Выбор ученого-исследователя задает начальное состояние, а воображение, необходимость или любознательность диктуют конечное. Затем эти состояния должны быть изображены

диаграммами, предполагая, что время возрастает слева направо, используя при этом символы: \longrightarrow – для налетающей частицы того же типа, что и частица системы (2.37а'), $-----$ – для налетающего или испущенного кванта (2.56а') и \longleftarrow – для «другой» налетающей частицы (2.48а).

Эти символы позволяют представить любое начальное состояние. Предполагается, что атом-мишень находится в основном состоянии и может быть представлен как вакуум, т.е. не изображается никак. Если несколько частиц и/или фотонов взаимодействуют с мишенью, они все должны быть изображены, используя упомянутые выше символы. Если мишень имеет частицы над Ферми-уровнем или дырки ниже его, то эти частицы и дырки должны быть изображены. Для дырки в начальном состоянии должен быть использован символ (2.39а) \longleftarrow .

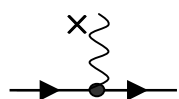
Набор конечных состояний создается в результате взаимодействия налетающих частиц и мишени - многочастичной системы. Различные конечные состояния могут быть разделены на *каналы* реакции. Число частиц, дырок и квантов в конечном состоянии определяет каждый канал. Конечно, число «других» частиц должно быть одинаковым в начальном и конечном состояниях. Так как число частиц неизменно в процессе взаимодействия, полное число частиц n_p' минус полное число дырок n_h' , ($n_p' - n_h'$), должно быть таким же, как и в начальном состоянии ($n_p - n_h$). Число квантов в начальном n_q и конечном n_q' состояниях может быть разным: нет закона сохранения квантов во внешнем поле, зависящем от времени. Нужно выбрать канал, который интересен, и нарисовать соответствующие символы.

В целом, мы имеем следующую структуру диаграммы:

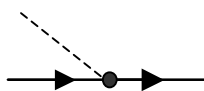
Начальное состояние, $t = -\infty$ | Промежуточная область или Область взаимодействия | Конечное состояние, $t = \infty$.

(2.63)

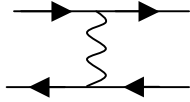
После того как начальное и конечное состояния изображены, они должны быть связаны друг с другом, используя минимальное число необходимых элементарных диаграмм, которые представляют следующие взаимодействия:



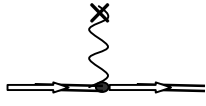
- взаимодействие частиц с внешним статическим полем (2.40а), и / или



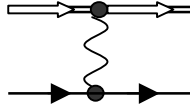
- взаимодействие частиц с внешним зависящим от времени или динамическим полем (2.49а), и / или



- взаимодействием между частицами и дырками (2.53a), и / или



- взаимодействием «другой» частицы с внешним статическим полем (2.57), и / или



- взаимодействием между «другой» частицей и мишенью - системой частиц (дырок) (2.61a).

Все другие элементы взаимодействия, которые могут быть получены, как это было описано в предыдущем разделе, вращением линий частиц или дырок вокруг точек взаимодействия, также могут быть использованы.

Сконструированные таким образом диаграммы представляют *простейшие* возможные *амплитуды* рассматриваемого физического процесса, или *амплитуды низшего порядка* (по межчастичному взаимодействию или взаимодействию с внешними полями). Чтобы перейти к более высоким порядкам, надо добавить дополнительные элементы из «банка» элементов взаимодействия.

Построенные диаграммы должны быть связаны, что означает, что все части их должны быть соединены линиями взаимодействия частиц и/или дырок. Несвязанные диаграммы представляют процессы, которые проходят независимо.

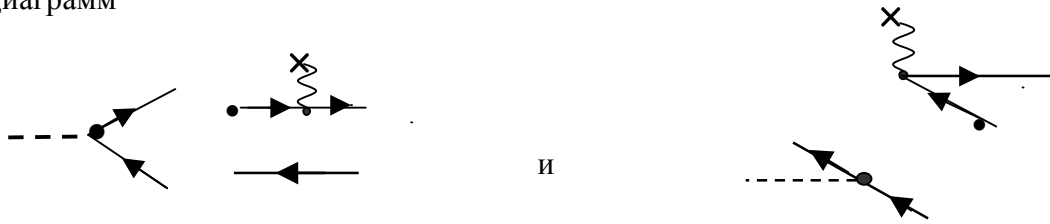
Приведенное выше описание того, как элементарные диаграммы могут быть использованы для изображения физических процессов, образует «грамматические правила» языка диаграмм. Чтобы проиллюстрировать эти правила, приведем несколько примеров.

Предположим, мы интересуемся процессом, в котором налетающий квант (в начальном состоянии) удаляет частицу, создавая, таким образом, частично-дырочную пару. В этом случае, пользуясь (2.63), соединяя начальное и конечное состояния элементом (2.48a), получаем простейшую амплитуду рассматриваемого процесса:

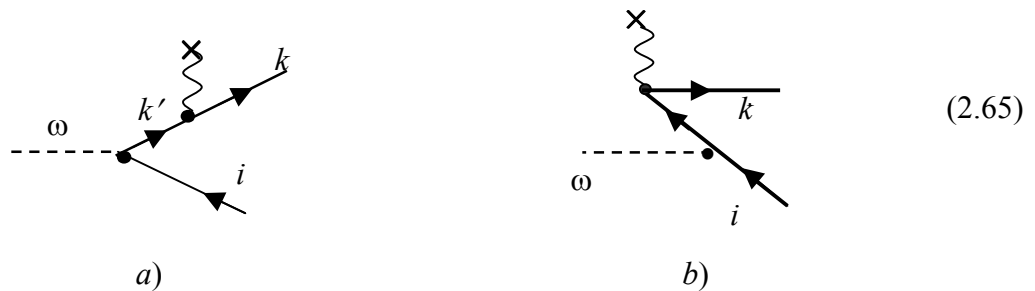
$$\begin{array}{c} \omega \\ \text{---} \end{array} \bullet \begin{array}{c} \xrightarrow{k} \\ \xleftarrow{i} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \omega \\ \text{---} \end{array} \bullet \begin{array}{c} \nearrow k \\ \searrow i \end{array} \quad (2.64)$$

Последний шаг, после знака \Rightarrow , демонстрирует, как соединяются элементы диаграмм и как должна быть изображена простейшая диаграмма для амплитуды поглощения кванта многочастичной системой.

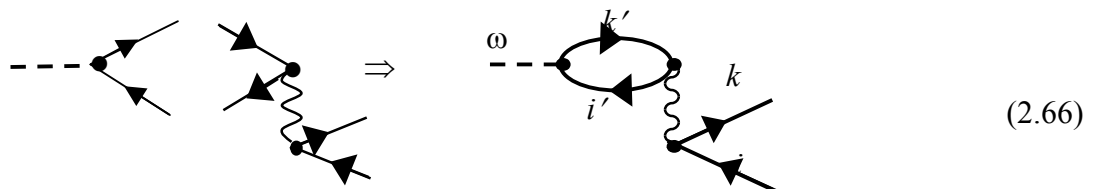
Теперь добавим к (2.64) поправку первого порядка по взаимодействию частицы с внешним полем $W(r)$. Комбинируя два элемента, мы имеем следующие фрагменты диаграмм



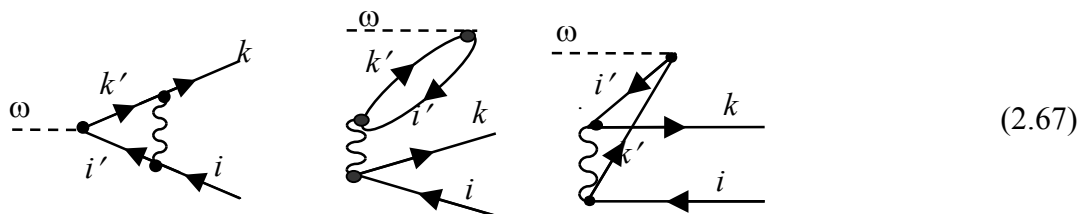
Соединяя их вместе, получаем следующие две диаграммы



Представим поправки первого порядка по межэлектронному взаимодействию V к амплитуде (2.64). Они могут быть получены комбинированием элементов «вперед по времени» и «с обращением времени» при взаимодействии квант - частица и частица - частица V так же, как прямых и обменных элементов V . Чтобы проиллюстрировать метод, представим два вида поправок:



Эта диаграмма называется прямой и «вперед по времени». Имеются три другие диаграммы первого порядка



Теперь построим простейшие диаграммы, представляющие процесс рассеяния частицы. Упругое рассеяние на вакуумном состоянии представляется диаграммой с одной входящей и одной выходящей линиями, в соответствии с определением

упругого рассеяния частицы, энергия которой должна остаться неизменной в процессе рассеяния. Низший порядок по $V(r_{12})$ ведет к следующему построению

$$(2.68)$$

Возможен процесс обмена частицами

$$(2.68b)$$

Так как в (2.68) с вакуумом ничего не происходит, и нет испущенных или поглощенных квантов внешнего зависящего от времени поля, энергия частицы, соответствующая состояниям k и k' , остается неизменной.

Заметим, что диаграммы (2.68б, б') являются обменными по отношению к (2.68а, а'). Матричный элемент, соответствующий (2.68а') может быть представлен, согласно (2.52) как

$$F_{kk'}^d \equiv \langle k | F^d | k' \rangle \equiv \sum_{i=1}^N \langle ki | V | k'i \rangle, \quad (2.69)$$

с суммированием по всем занятым состояниям многочастичной системы. Верхний индекс d указывает, что это прямой матричный элемент. Матричный элемент, соответствующий (2.68 б'), может быть представлен подобным образом, но с перестановкой i состояний в выражении для матричного элемента, а именно

$$F_{kk'}^e \equiv \langle k | F^e | k' \rangle \equiv - \sum_{i=1}^N \langle ki | V | ik' \rangle. \quad (2.70)$$

Верхний индекс e указывает, что это обменный вклад.

Выражение $F_{kk'} = F_{kk'}^d + F_{kk'}^e$ есть амплитуда упругого рассеяния частицы в низшем порядке по $V(r_{12})$. Амплитуда упругого рассеяния «другой» частицы может быть построена таким же путем, как (2.68), но, конечно, не будет обменного члена.

Теперь в качестве последнего примера рассмотрим неупругое рассеяние частицы с рождением частично-дырочной пары. Будем снова следовать процедуре, описанной

выше. Нарисуем начальное (одну частицу) и конечное (две частицы и одну дырку) состояния и соединим их элементом простейшего взаимодействия «частица-частица»:

$$(2.71)$$

Существует ряд диаграмм, которые являются поправками следующего порядка по V к диаграмме, представленной в (2.71). Они могут быть получены комбинированием (2.71) с элементарными диаграммами межэлектронного взаимодействия (2.53) или (2.55). Вот три таких возможных комбинации:

$$(2.72)$$

Заметим, что здесь, как и в некоторых примерах выше, линии частицы и дырки не обязательно прямые, они могут быть и изогнутыми, и образовывать петлю.

Представляется, что нами показано достаточно примеров для иллюстрации того, как нарисовать диаграммы различных процессов.

После того как желаемая диаграмма нарисована, начальное и конечное состояния частиц, дырок и квантов должны быть специфицированы квантовыми числами, которые их характеризуют. Состояния внутренних частиц и дырок должны быть обозначены буквами, которые представляют соответствующий ряд квантовых чисел, как это было проделано, например, в (2.60) или (2.72).

Теперь перейдем к последнему шагу нашей программы, а именно, к определению правил, используя которые можно получить аналитическое выражение, соответствующее любой заданной диаграмме. Правила, используемые для такого представления, называются *правилами соответствия*. Во-первых, введем обозначение *рассечения* диаграммы. В качестве границы сечения мы рассмотрим вертикальную пунктирную линию, проходящую между любыми двумя ближайшими точками взаимодействия \bullet . Пример приведен в (2.72). Эта линия пересекает линии частицы

и/или дырки. Полный набор n_{sec} в диаграмме дается числом различных моментов взаимодействий n_{int} , что совпадает с порядком теории возмущения этой диаграммы. Легко увидеть, что

$$n_{sec} = n_{int} - 1. \quad (2.73)$$

Заметим, что, сравнивая (2.42) и (2.44), можно придти к следующему правилу, имеющему, разумеется, и строгое доказательство (см., к примеру, [9,10]): каждому промежуточному состоянию, представленному рассечением диаграммы, должен быть приписан энергетический множитель. Этот множитель, D_s , соответствующий рассечению s , определяется следующим выражением:

$$D_s = \left(\sum_{h_s} \varepsilon_i - \sum_{p_s} \varepsilon_k + E \right)^{-1} \quad (2.74)$$

Здесь суммирование выполняется по ε_i and ε_k - энергиям дырок и частиц, соответственно, чьи линии пересекают линию рассматриваемого рассечения. E есть полная входящая энергия, которая является суммой энергий налетающих частиц, дырок и квантов. Затем взаимодействия должны быть заменены аналитическими выражениями, т.е. матричными элементами (2.43), (2.47) и (2.52). Каждая внутренняя линия представляется *числом заполнения*, а именно, линия вакансии i представляется коэффициентом n_i , и каждая линия частицы - коэффициентом $(1 - n_k)$, где n_q - ступенчатая Ферми-функция:

$$n_q = \begin{cases} 1 & q \leq F \\ 0 & q > F \end{cases} \quad (2.75)$$

В полученных выражениях суммирование и интегрирование должны быть выполнены по всем состояниям внутренней частицы и дырки i , k , и т. п. Полный *знак* диаграммы равен $(-1)^L$ (см., например, [АМ,АМУ]), где

$$L = n_{holes} - n_{loops} \quad (2.76)$$

Здесь n_{holes} равно числу внутренних дырочных линий в рассматриваемых диаграммах, и n_{loops} есть число замкнутых частично-дырочных петель или замкнутых дырочных кружков [см. (2.68)].

Чтобы проиллюстрировать предложенные выше правила, приведем аналитическое выражение, которое соответствует диаграмме (2.66). Оно включает произведение матричных элементов $\langle k' | \bar{A} | i' \rangle$, $\langle ki' | V | ik' \rangle$, коэффициентов $n_{i'}$ и $(1 - n_{k'})$, и энергетического множителя $(\varepsilon_{i'} - \varepsilon_{k'} + \omega)^{-1}$. Знак диаграммы $(-1)^2$, так как она

имеет одну частично-дырочную петлю и одну внутреннюю линию дырки. Наконец, суммирование должно быть выполнено по i' и k . В целом,

$$(2.77)$$

есть

$$\sum_{i',k'} \langle k' | \bar{A} | i' \rangle \langle ki' | V | ik' \rangle n'_i (1 - n_{k'}) (\epsilon_{i'} - \epsilon_{k'} + \omega)^{-1}. \quad (2.78)$$

Подобным же образом могут быть записаны матричные элементы для любой другой диаграммы.

Диаграммная техника, представленная выше, была разработана главным образом для нерелятивистских процессов и для характеристик квантовых жидкостей и твердых тел [8-11]. В этих ссылках можно найти описание основ и детальное описание теории многих тел. Этот подход описан также в книге по атомной теории многих тел, но она сконцентрирована на атомной структуре, а не на атомных процессах [1]. К тому же, в ней рассматриваются в основном релятивистские эффекты.

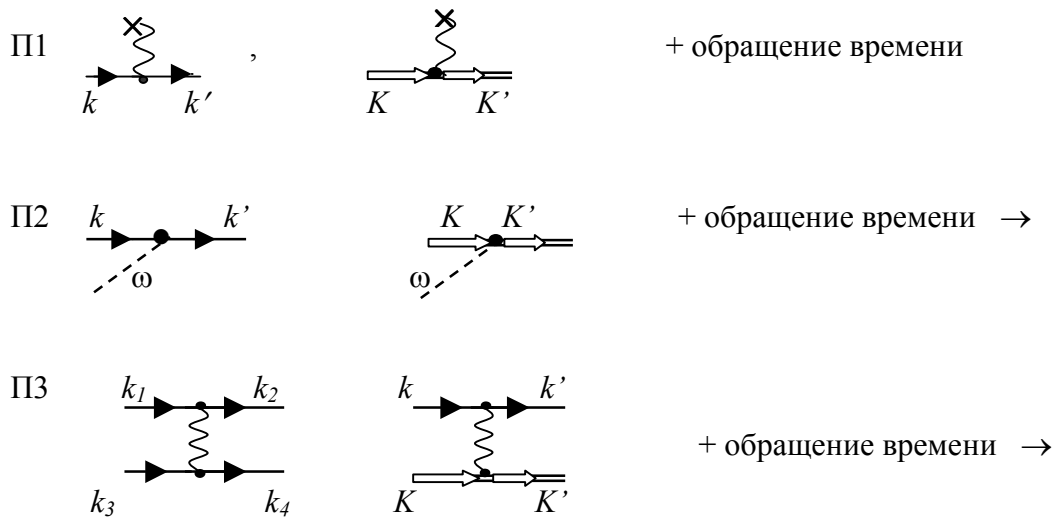
2.6 Диаграммная техника: краткое изложение

Для тех, кто не интересуется деталями, описанными выше в этой главе, мы просуммируем здесь все правила построения диаграмм и написания соответствующих аналитических выражений. Таким образом, ниже дается описание нашего «языка», его «словаря» и «грамматики».

Словарь:

C1	частица	k	
C2	дырка (вакансия)	i	
C3	“другая” частица	K	
C4	внешнее поле, зависящее от времени	ω	
C5	внешнее статическое поле		
C6	межчастичное взаимодействие		
C7	“действие” или “момент времени” взаимодействия		

Простейшие диаграммы:



Грамматические правила:

Г1 Выбор направления времени - ∞  $+\infty$

Г2 Построение диаграмм

Начальное		Связь Н и К, используя		Конечное
Состояние (Н)		элементы (П1, 2, 3)		состояние (К)
(С1, 2, 3 4)				(С1, 2, 3 4)

Г3 Нет несвязанных частей

Г4 Линии частиц и дырок не обязательно прямые, они могут быть на диаграмме и изогнутые.

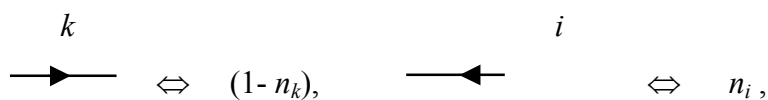
Правила соответствия:

С1 П1 $\Leftrightarrow (k | W | k'), (K | \underline{W} | K')$

С2 П2 $\Leftrightarrow (k | A | k'), (K | \underline{A} | K')$

С3 П3 $\Leftrightarrow (k_1 k_3 | V | k_2 k_4), (k K | \underline{V} | k' K')$

С4 Внутренние линии \Leftrightarrow числа «занятости»



С5 “Энергетический множитель”-для каждого рассеяния диаграммы (между двумя последовательными «моментами взаимодействия») составляется выражение

$$D_s^{-1} = \left(\sum_{h_s} \varepsilon_i - \sum_{p_s} \varepsilon_k + E \right)^{-1}, \quad (2.79)$$

ε_i и ε_k – энергии дырок и частиц в каждом рассеении, E - входящая энергия.

С6 производится суммирование и интегрирование по всем внутренним состояниям.

С7 в качестве множителя добавляется следующий: $(-1)^L$, $L = n_{holes} - n_{loops}$.

С8 в соответствии с законом сохранения входящая и выходящая энергии данной диаграммы равны.

В целом : Аналитическое выражение = (произведение всех матричных элементов взаимодействия) \times (произведение всех чисел заполнения) \times (произведение всех энергетических знаменателей) $\times (-1)^L$, суммированных по всем внутренним состояниям частиц и дырок.

Этот раздел может быть использован при дальнейшем чтении книги, а также при применении развитых здесь методов к другим физическим проблемам.

Литература к гл. 2

1. *Lindgren I. and Morrison J.* Atomic many-body theory, 2nd edition, Berlin: Springer-Verlag, 1986.
2. *Johnson W. R.* Adv. At. Mol. Phys. 1988. V. 25. P. 375-390.
3. *Mott H., Messer G.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
4. *Johnson W. R., Blundell S. A., Sapirstein J.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 1087-1095.
5. The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State. ed. By S. Wilson, I. P. Grant, B. L. Gyorffy, N.-Y.: Plenum Press, 1999.
6. Relativistic Quantum Electrodynamics and Weak interaction in Atoms. A.I.P. Conference Proceedings, eds. W. R. Johnson, P. Mohr, J. Sucher, N.-Y.: American Institute of Physics, 1989.
7. *Фейнман Р. П.* Квантовая электродинамика М.: Мир, 1964.
8. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике, М.: Физматгиз, 1962.
9. *Mattuck R. D.* Ann. Phys.(N.-Y.). 1964. V.25. P. 216-245.
10. *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.* Проблема многих тел в квантовой механике, М.:Мир, 1969.
11. *Лифшиц Е. М, Питаевский Л. П.* 1978. Статистическая физика, часть 2.. М.: Наука, 1978.