

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 539.2

**ЭФФЕКТЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА
В ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОМ ФОРМАЛИЗМЕ**Г.В. ГРУШЕВСКАЯ¹, Л.И. ГУРСКИЙ²¹*Белорусский государственный университет
просп. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь,*²*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 30 марта 2007*

Предложен метод расчета эффектов поляризации не только атомного остова в поле валентного электрона, но также эффектов поляризации атома как целого в электронно-дырочном формализме. Вторично-квантованная матрица плотности для такой многоэлектронной системы использовалась, чтобы найти функцию Грина квазичастицы и ее эффективную массу, обусловленную многочастичными эффектами.

Ключевые слова: поляризация, функция Грина, электронно-дырочный формализм

Введение

Как известно [1], самосогласованный метод Хартри–Фока дает в случае нечетного числа электронов уравнение, расчет с помощью которого сопряжен с проблемой диагонализации матричного множителя Лагранжа. Это приводит к возможной некоммутативности оператора Фока с оператором матрицы плотности (проектором на подпространство орбиталей электронов атомного остова) и, следовательно, отсутствию интерпретации оператора Фока как гамильтониана одночастичного состояния [2–4]. Метод псевдопотенциала позволяет интерпретировать диагональные элементы множителя Лагранжа в уравнении Хартри–Фока как энергию одночастичного состояния. Однако рассчитанная этим методом псевдовалентная орбиталь оказывается настолько сжатой, что приводит к слишком заниженным, в сравнении с экспериментом, длинам химических связей [5, 6]. Это, по-видимому, связано с некорректным описанием процессов поляризации атома, поскольку в методе псевдопотенциала используют приближение сферически симметричного невозбужденного атомного остова ("замороженного" кора). Поэтому в проводимых в настоящее время "первопринципных" расчетах псевдопотенциал используют только в пределах атомного кора, дополняя феноменологическим потенциалом, описывающим поляризацию кора классическим образом [7, 8]. Хотя, например, для галогеновых димеров релятивистский, учитывающий дипольную поляризуемость атомных ядер расчет длины химической связи дает удовлетворительное согласие с экспериментом, рассчитанная энергия связывания оказывается заниженной [9]. Очевидно, это обусловлено тем, что корректное квантовое описание поляризации атома возможно, если предположить существование квазичастичных возбуждений сферически симметричного кора.

Цель данной работы — разработать самосогласованный метод расчета эффектов поляризации атомного остова в поле валентного электрона в рамках вторично-квантованного элек-

тронно-дырочного формализма для описания электрофизических свойств многоэлектронных систем.

Волновая функция многоэлектронной системы

Пусть произвольная функция ψ зависит от координат n электронов: $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$. Чтобы функция $\psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n})$ являлась волновой функцией n электронной системы, она должна удовлетворять принципу Паули, т.е. быть антисимметричной по пространственным координатам. Здесь индекс $\alpha_i, i = 1, \dots, n$, пробегает значения множества $\{1, 2, \dots, n\}$ так, что $\alpha_i \neq \alpha_j$ при $i \neq j$. Этого можно достигнуть, представив эту функцию в виде

$$\psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}) = \varepsilon(P_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad (1)$$

где $P_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}$ — перестановка:

$$P_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \dots & \alpha_n \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Символом $\varepsilon(P)$ обозначено число, равное $+1$, если перестановка четная, и равное -1 , если перестановка нечетная. Легко доказать, что функции (1) удовлетворяют следующему равенству:

$$\sum_{\{\alpha_i\}_{i=1}^n} \psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \vec{r}_{\alpha_2}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}) = 0. \quad (3)$$

Разобьем левую часть выражения (3) на функции, одна из которых описывает конфигурацию спинов вида $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow\}$, а другая — конфигурации: $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots \downarrow\}$, $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots \downarrow\}$, \dots , $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow \uparrow\}$ следующим образом. Чтобы получить конфигурацию $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow \uparrow\}$, электрон из совокупности k электронов со спином "вверх" перенесем в первую позицию и переставим с оставшимися $n-1$ электронами. Конфигурация $\{\uparrow \uparrow \dots \uparrow \downarrow \downarrow \dots \downarrow \uparrow\}$ получается, если электрон из совокупности k электронов со спином "вверх" перенести в первую позицию и, исключив n -й электрон, переставить с $n-2$ электронами. Поступая так и далее, осуществим все возможные перестановки:

$$\sum_{\{\alpha_i\}_{i=k+1}^n} \sum_{\{\alpha_i\}_{i=1}^k} \psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \dots, \vec{r}_{\alpha_{k-1}}, \vec{r}_{\alpha_k} | \vec{r}_{\alpha_{k+1}}, \vec{r}_{\alpha_{k+2}}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}) = \sum_{\{\alpha_i\}_{i=k+1}^n} \sum_{\{\alpha_i\}_{i=1}^k} (\psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \dots, \vec{r}_{\alpha_{k-1}}, \vec{r}_{\alpha_{k+1}} | \vec{r}_{\alpha_k}, \vec{r}_{\alpha_{k+2}}, \dots, \vec{r}_{\alpha_n}) + \dots + \psi(\vec{r}_{\alpha_1}, \dots, \vec{r}_{\alpha_{k-1}}, \vec{r}_{\alpha_n} | \vec{r}_{\alpha_{k+1}}, \dots, \vec{r}_{\alpha_{k-2}}, \vec{r}_{\alpha_k})). \quad (4)$$

Из выражения (4) следует равенство

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{r}_k | \vec{r}_{k+1}, \vec{r}_{k+2}, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{r}_{k+1} | \vec{r}_k, \vec{r}_{k+2}, \dots, \vec{r}_n) + \dots + \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{r}_{k+1} | \vec{r}_{k+2}, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{r}_k). \quad (5)$$

$$\{\underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}_k | \underbrace{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}_{n-k}\} = \{\underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow}_k | \underbrace{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}_{n-k}\} + \{\underbrace{\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow}_k | \underbrace{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}_{n-k}\} + \{\underbrace{\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow}_k | \underbrace{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}_{n-k}\} + \dots + \{\underbrace{\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow}_k | \underbrace{\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow}_{n-k}\}$$

Графическое изображение свойства циклической симметрии волновой функции электрона

Графически разбиение (5) изображено на рисунке. Волновая функция, стоящая в правой части символического выражения на рисунке, описывает конфигурацию, получаемую циклической перестановкой электронов конфигурации слева на рисунке. Функция электрона симметрична относительно циклической перестановки, и математической записью этого свойства циклической симметрии является выражение (5). Набор функций (1) является базисным набором

для построения волновой функции многоэлектронной системы. Свойствами функций из введенного базисного набора обладают детерминанты Слэтера.

Далее используем метод вторичного квантования для установления уравнения Хартри–Фока, описывающего одноэлектронное состояние в самосогласованном поле, в рамках электронно-дырочного формализма.

Электронно-дырочный формализм

Для многоэлектронной системы гамильтониан H имеет вид

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(\vec{r}_i) + V(\vec{r}_i) \right] + \sum_{i>j=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^n H(\vec{r}_i) + \sum_{i>j=1}^n V(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (6)$$

где ∇^2 — лапласиан, $V(\vec{r}_i)$ — потенциальная энергия i -го электрона в поле ядра или ядер, $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ — кулоновское взаимодействие.

Перейдем в представление вторичного квантования, в котором одночастичные состояния задаются операторами рождения $\hat{\psi}^\dagger(x_i)$ и уничтожения $\hat{\psi}(x_i)$ i -й ферми-частицы с обобщенными координатами $x_i = \{\vec{r}_i, t_i, \sigma_i\}$, являющимися ее радиус-вектором \vec{r}_i , временем t_i и проекцией спина σ_i . Эти операторы удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям [10]:

$$\hat{\psi}(x')\hat{\psi}^\dagger(x) + \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') = \delta(x - x'), \quad (7)$$

$$\hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x) + \hat{\psi}(x)\hat{\psi}(x') = 0. \quad (8)$$

Теперь можем ввести оператор рождения "дырки". Так как волновая функция системы может быть записана в виде

$$\hat{\psi}_{(n-k)\downarrow}^\dagger(\vec{r}_n, \dots, \vec{r}_{k+2}, \vec{r}_{k+1})\hat{\psi}_{k\uparrow}^\dagger(\vec{r}_k, \vec{r}_{k-1}, \dots, \vec{r}_1) | 0 \rangle = [\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})] \times \\ \hat{\psi}_{(n-k+1)\downarrow}^\dagger(\vec{r}_{n+1}, \dots, \vec{r}_{k+2}, \vec{r}_{k+1})\hat{\psi}_{k\uparrow}^\dagger(\vec{r}_k, \vec{r}_{k-1}, \dots, \vec{r}_1) | 0 \rangle = [\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})] | \psi_1, \dots, \psi_{n+1} \rangle, \quad (9)$$

то оператор $[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]$ является оператором рождения "дырки" у внешнего n -го электрона. Здесь $\hat{\psi}_{n\downarrow}^\dagger(\vec{r}_n, \dots, \vec{r}_{k+2}, \vec{r}_{k+1})\hat{\psi}_{k\uparrow}^\dagger(\vec{r}_k, \vec{r}_{k-1}, \dots, \vec{r}_1)$ — вторично-квантованная волновая функция системы, описывающая конфигурацию из k электронов со спином "вверх" и $n-k$ электронов со спином "вниз", причем $n = 2k + 1$, т.е. имеется один неспаренный электрон; $| 0 \rangle$ — вакуумное состояние. Волновая функция (9) описывает системы с неспаренным внешним электроном или с "дыркой" со спином "вверх" \uparrow у внешнего электрона.

Пусть в момент времени t произошла поляризация атомного кора. Тогда в этот момент времени t вторично-квантованная волновая функция системы может быть получена в результате циклической перестановки $P^{(cycl)}(t)$:

$$P^{(cycl)}(t)[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})] | \psi_1, \dots, \psi_{n+1} \rangle. \quad (10)$$

Так как операторы $P^{(cycl)}(t)$ и $[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]$ коммутируют друг с другом, то, согласно определению оператора перестановки, графически показанного на рисунке, выражение (10) можем переписать в виде

$$\begin{aligned}
& P^{(\text{cycl})}(t)[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]|\psi_1, \dots, \psi_{n+1}\rangle = [\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]P^{(\text{cycl})}(t)|\psi_1, \dots, \psi_{n+1}\rangle \\
& = \left[\sum_{m=1}^k c_{nm}(t)\hat{\psi}_{m\downarrow}(\vec{r}_m, t) + \sum_{m=k+1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}_{(m+1)\uparrow}(\vec{r}_{m+1}, t) \right] P_m^{(\text{cycl})}|\psi_1, \dots, \psi_{n+1}\rangle \\
& = \sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)P_m^{(\text{cycl})}|\psi_1, \dots, \psi_{n+1}\rangle, \tag{11}
\end{aligned}$$

где m -й член суммы описывает "дырку" у m -го корового электрона, рождающуюся после циклической перестановки $P_m^{(\text{cycl})}$ в смысле (5), матрица $|c_{nm}(t)|$ переводит оператор рождения дырки у n -го электрона в оператор рождения дырки у m -го электрона.

Согласно свойству циклической симметрии (5), формально можем записать выражение

$$[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})] = \sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)P_m^{(\text{cycl})}. \tag{12}$$

Отсюда следует, что $\sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)$ должна удовлетворять тем же квантовым уравнениям движения, что и $[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]$. Уравнение движения Гейзенберга для оператора рождения "дырки" $[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})]$ имеет вид

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} [\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})] = \left[[\hat{\psi}_{n\downarrow}(\vec{r}_n) + \hat{\psi}_{(n+1)\uparrow}(\vec{r}_{n+1})], \hat{H} \right], \tag{13}$$

$$\hat{H} = \left(\sum_{i=1}^n \int H(x_i) d\vec{r}_i + \sum_{i>j=1}^n \int \int \hat{V}(x_i, x_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right), \tag{14}$$

$$\hat{H}(x_i) = \hat{\psi}^\dagger(x_i)H(\vec{r}_i)\hat{\psi}(x_i); \hat{V}(x_i, x_j) = \frac{1}{2} \hat{\psi}^\dagger(x_j)\hat{\psi}^\dagger(x_i)V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\hat{\psi}(x_i)\hat{\psi}(x_j), \tag{15}$$

где $[\hat{A}, \hat{B}]$ — коммутатор операторов \hat{A} и \hat{B} ; \hat{H} — оператор Гамильтона в формализме вторичного квантования, получающийся из оператора (6) процедурой вторичного квантования [10]. Подставив выражение (12) в уравнение движения (13), находим уравнение движения оператора рождения "дырки" $\sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)$, независящего от конфигурации:

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)P_m^{(\text{cycl})} = \sum_{m,i=1}^n c_{nm}(t) \left\{ \int d\vec{r}_i \hat{\psi}(x_m) \right. \\
& \times \left[\hat{\psi}^\dagger(x_i)H(\vec{r}_i)\hat{\psi}(x_i) + \sum_{j=1}^n \int \frac{d\vec{r}_j}{2} \hat{\psi}^\dagger(x_j)\hat{\psi}^\dagger(x_i)V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\hat{\psi}(x_i)\hat{\psi}(x_j) \right] \\
& \left. - \left[\hat{\psi}^\dagger(x_i)H(\vec{r}_i)\hat{\psi}(x_i) + \sum_{j=1}^n \int \frac{d\vec{r}_j}{2} \hat{\psi}^\dagger(x_j)\hat{\psi}^\dagger(x_i)V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\hat{\psi}(x_i)\hat{\psi}(x_j) \right] \hat{\psi}(x_m) \right\} P_m^{(\text{cycl})} \text{ для } j < i. \tag{16}
\end{aligned}$$

Используя правила перестановки (7), (8) квантованных фермионных полей, преобразуем уравнение (16) к виду

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{m=1}^n c_{nm}(t)\hat{\psi}(x_m)P_m^{(\text{cycl})} = \sum_{m,i=1}^n c_{nm}(t) \left\{ \int d\vec{r}_i \times \right. \\
& \hat{\psi}(x_m) \left[\delta(x_i - x_m)H(\vec{r}_i)\hat{\psi}(x_i) + \sum_{j=1}^n \int \frac{d\vec{r}_j}{2} \delta(x_j - x_m)\hat{\psi}^\dagger(x_i)V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\hat{\psi}(x_i)\hat{\psi}(x_j) \right] -
\end{aligned}$$

$$\left[\sum_{j=1}^n \int \frac{d\vec{r}_j}{2} \delta(x_i - x_m) \hat{\psi}^\dagger(x_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \hat{\psi}(x_i) \hat{\psi}(x_j) \right] \hat{\psi}(x_m) \} P_m^{(cycl)} \text{ для } j < i, \quad (17)$$

где $\delta(x_k - x_m)$ — δ -функция Дирака. Взяв производную по времени в левой части и проинтегрировав по δ -функции Дирака в правой части уравнения (17), окончательно получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} - \hat{\varepsilon} \hat{1} \right) \hat{\psi}(x_m) P_m^{(cycl)} &= (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}(x_m) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \times \\ & \left(\hat{\psi}^\dagger(x_i) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}(x_i) \hat{\psi}(x_m) - \hat{\psi}^\dagger(x_i) V(\vec{r}_m - \vec{r}_i) \hat{\psi}(x_m) \hat{\psi}(x_i) \right)) P_m^{(cycl)} = \\ & (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}(x_m) - \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}^\dagger(x_i) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}(x_m) (\hat{\psi}(x_m) \delta_{mi})) P_m^{(cycl)}, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\hat{1}$ — операторная единица, $\hat{\varepsilon}$ — оператор энергии "дырки", поскольку

$$\hat{\psi}(x_m) = \hat{\psi}(\vec{r}_m, \sigma_m) \exp(-i\hat{\varepsilon}t/\hbar);$$

причем правая часть уравнения (18) переписана с учетом правил матричного умножения.

Теперь можем найти уравнения, описывающие одночастичное состояние в пренебрежении корреляциями движения электронов друг относительно друга. Для рассматриваемой конфигурации, показанной на рисунке, предположим, что электроны со спинами "вверх" движутся независимо от электронов со спинами "вниз". Другими словами, их движение не скоррелировано. Поэтому волновая функция такой конфигурации факторизуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_{(n-k)\downarrow}^\dagger(\vec{r}_n, \dots, \vec{r}_{k+2}, \vec{r}_{k+1}) \hat{\psi}_{k\uparrow}^\dagger(\vec{r}_k, \vec{r}_{k-1}, \dots, \vec{r}_1) |0\rangle &= |\psi_1, \dots, \psi_n\rangle = \\ |\psi_n, \dots, \psi_{k+2}, \psi_{k+1}\rangle |\psi_k, \psi_{k-1}, \dots, \psi_1\rangle &= \hat{\psi}_{(n-k)\downarrow}^\dagger(\vec{r}_n, \dots, \vec{r}_{k+2}, \vec{r}_{k+1}) |0\downarrow\rangle \hat{\psi}_{k\uparrow}^\dagger(\vec{r}_k, \vec{r}_{k-1}, \dots, \vec{r}_1) |0\uparrow\rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Отсюда следует разложение для вакуумного состояния $|0\rangle$

$$|0\rangle = |0\downarrow\rangle |0\uparrow\rangle \equiv |0, \sigma_m\rangle |0, -\sigma_i\rangle, \quad (20)$$

которое означает, что $|0\rangle$ состоит из незанятых состояний со спинами "вниз" $|0\downarrow\rangle$ и со спинами "вверх" $|0\uparrow\rangle$.

Эрмитово сопряжение уравнения (18) имеет вид

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} - \hat{\varepsilon}^\dagger \hat{1} \right) P_m^{(cycl)} \hat{\psi}^\dagger(x_m) &= P_m^{(cycl)} (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}^\dagger(x_m) - \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}^\dagger(x_m) \times \\ V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) (\hat{\psi}^\dagger(x_m) \delta_{mi}) \hat{\psi}(x_i)) &= P_m^{(cycl)} (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}^\dagger(x_m) - \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}^\dagger(x_m) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}^\dagger(x_i) \hat{\psi}(x_i)). \end{aligned} \quad (21)$$

Поддействовав эрмитовосопряженным уравнением (21) на найденные незанятые состояния $|0, \sigma_m\rangle$ в вакуумном состоянии (20), находим уравнение

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} - \hat{\varepsilon}^\dagger \hat{1} \right) P_m^{(cycl)} \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle |0, -\sigma_i\rangle &= \\ P_m^{(cycl)} (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) - \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}_{-\sigma_i}(\vec{r}_i)) & |0, \sigma_m\rangle |0, -\sigma_i\rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Согласно выражению (5), операция перестановки $P_m^{(cycl)}$ в уравнении (22) записывается в явном виде как

$$P_m^{(cycl)} \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{-\sigma_i}(\vec{r}_i) = \hat{\psi}_{\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_m}(\vec{r}_i) - \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_i}(\vec{r}_i). \quad (23)$$

Подстановка явного выражения для $P_m^{(cycl)}$ (23) в уравнение (22) дает уравнение

$$\left(i\hbar \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} - \hat{\varepsilon}^\dagger \hat{\mathbb{I}} \right) \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle |0, -\sigma_i\rangle = (H(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) - \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \times \\ (\hat{\psi}_{\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_m) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_m}(\vec{r}_i) - \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_i}(\vec{r}_i))) |0, \sigma_m\rangle |0, -\sigma_i\rangle. \quad (24)$$

Домножая уравнение (24) слева на вектор $\langle 0, -\sigma_i |$, получаем

$$i\hbar \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle - \langle 0, -\sigma_i | \hat{\varepsilon}^\dagger \hat{\mathbb{I}} |0, -\sigma_i\rangle \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle = H(\vec{r}_m) \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle - \\ \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}_{\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \langle 0, -\sigma_i | \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_m}(\vec{r}_i) |0, -\sigma_i\rangle + \\ \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i \hat{\psi}_{\sigma_m}^\dagger(\vec{r}_m) |0, \sigma_m\rangle V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \langle 0, -\sigma_i | \hat{\psi}_{-\sigma_i}^\dagger(\vec{r}_i) \hat{\psi}_{\sigma_i}(\vec{r}_i) |0, -\sigma_i\rangle, \quad (25)$$

так как $\langle 0, -\sigma_i | 0, -\sigma_i\rangle = 1$. Если ввести обозначение: $\hat{\psi}_{\sigma_j}^\dagger(\vec{r}_k) |0, \sigma_j\rangle \equiv \psi_j(x_k)$ и представить операторную единицу в явном виде:

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_{j=1}^n \hat{\psi}_{\sigma_j}^\dagger(\vec{r}_k) |0, \sigma_j\rangle \langle 0, \sigma_j | \hat{\psi}_{\sigma_j}(\vec{r}_k) \equiv \sum_{j=1}^n P_j,$$

то уравнение (25) можно переписать как

$$i\hbar \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} \psi_m(x_m) - \sum_{j=1}^n \hat{\varepsilon}^\dagger P_j \psi_m(x_m) = H(\vec{r}_m) \psi_m(x_m) + \\ \sum_{i=1}^n \int d\vec{r}_i (\psi_m(x_m) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \psi_i^*(x_i) \psi_i(x_i) - \psi_i(x_m) V(\vec{r}_i - \vec{r}_m) \psi_i^*(x_i) \psi_m(x_i)). \quad (26)$$

Уравнение (26), взятое в начальный момент времени $t = 0$, является уравнением, описывающим одночастичное состояние $\psi_m(x_m)$:

$$\left[H(\vec{r}_m) + \hat{V}^{sc}(x_m) - \hat{\Sigma}^x(x_m) \right] \psi_m(x_m) = \left(\varepsilon_m(0) + \sum_{j=1}^n \hat{\varepsilon}^\dagger P_j \right) \psi_m(x_m), \quad (27)$$

где производная по времени t , взятая в начальный момент времени $t = 0$, обозначена как $\varepsilon_m(0)$:

$$\varepsilon_m(0) = -i\hbar \left. \frac{\partial \ln c_{nm}(t)}{\partial t} \right|_{t=0},$$

\hat{V}^{sc} и $\hat{\Sigma}^x$ — операторы кулоновского и обменного взаимодействия соответственно:

$$\hat{V}^{sc}(x_i) \psi_n(x_i) = \sum_{m=1}^n \int \psi_m^*(x_j) V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_m(x_j) d\vec{r}_j \psi_n(x_i), \quad (28)$$

$$\hat{\Sigma}^x(x_i) \psi_n(x_i) = \sum_{m=1}^n \int \psi_m^*(x_j) V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_n(x_j) d\vec{r}_j \psi_m(x_i). \quad (29)$$

Физический смысл операторов (28), (29) становится очевиден, если переписать их в терминах бесспиновой электронной плотности $\rho(\vec{r}, \vec{r}')$ и предположить, что взаимодействие V является кулоновским:

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} \left(\psi_m^*(\vec{r}, \sigma) \psi_m(\vec{r}', -\sigma) + \psi_m^*(\vec{r}, -\sigma) \psi_m(\vec{r}', \sigma) \right) = \sum_{m=1}^{(n-1)/2} \psi_m^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}'), V = e^2 / |\vec{r} - \vec{r}'|. \quad (30)$$

Отсюда вытекает, что оператор $V^{sc} = \hat{\nu}^{sc} - \int |\psi_n(k_i, r'_i)|^2 V(|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|) d r'_i$ дает электростатическое взаимодействие одного электрона с электронной плотностью, создаваемой оставшимися $n-1$ электронами:

$$V^{sc}(x_i) \psi_n(x_i) = \sum_{\sigma} \sum_{m=1}^{(n-1)/2} \int \psi_m^*(\vec{r}_j) V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_m(\vec{r}_j) d \vec{r}_j \psi_n(\vec{r}_i) = 2 \int d \vec{r}_j \frac{e^2 \rho(\vec{r}_j, \vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_n(x_i). \quad (31)$$

Аналогично получаем, что оператор $\Sigma^x = \hat{\Sigma}^x - \int |\psi_n(k_i, r'_i)|^2 V(|\vec{r}_i - \vec{r}'_i|) d r'_i$ дает квантовый обмен

$$\begin{aligned} \Sigma^x(x_i) \psi_n(x_i) &= \sum_{m=1}^{n-1} \int d r_j \psi_m^*(\vec{r}_j, \sigma_j) V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_n(\vec{r}_j, \sigma_j) \psi_m(\vec{r}_i, \sigma_i) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} \int \int d r_j d \sigma_j \left(\psi_m^*(\vec{r}_j, \sigma_j) \psi_m(\vec{r}_i, -\sigma_j) \delta(\sigma_j - \sigma_i) + \right. \\ &+ \left. \psi_m^*(\vec{r}_i, -\sigma_j) \psi_m(\vec{r}_j, \sigma_j) \delta(\sigma_j - \sigma_i) \right) V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \psi_n(\vec{r}_j, \sigma_j) = \int d \vec{r}_j \frac{e^2 \rho(\vec{r}_j, \vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_n(x_j). \end{aligned} \quad (32)$$

Так как операторы $\hat{\nu}^{sc}$ и $\hat{\Sigma}^x$ в выражении (27) вычитаются друг из друга, то в нем самодействующие члены взаимно уничтожаются.

Предположим, что существует представление, в котором оператор энергии "дырки" $\hat{\varepsilon}^\dagger$ в уравнении (27) диагонализуется $\hat{\varepsilon}^\dagger = \varepsilon(k_i) I$, где I — единичная матрица. Учет этого условия диагонализации и замена $\vec{r}_m \rightarrow \vec{r}_i$ в уравнении (27) позволяют описать поляризацию кора как квазичастичное возбуждение с энергией $\varepsilon(k_i)$, стационарное состояние которого задается как

$$\left[H(\vec{r}_i) + \hat{\nu}^{sc}(k_i, x_i) - \hat{\Sigma}^x(k_i, x_i) \right] \psi_m(k_i, x_i) = \left(\varepsilon_m(0) + \sum_{j=1}^n \hat{\varepsilon}^\dagger P_j \right) \psi_m(k_i, x_i), \quad (33)$$

$$\hat{\varepsilon}^\dagger = \varepsilon(k_i) I. \quad (34)$$

Приближение "замороженного" атома. Назовем приближением "замороженного" атома расчеты в предположении, что "дырка" большую часть времени находится у m -го электрона, расположенного в точке с радиус-вектором \vec{r}_i . Поскольку оператор энергии "дырки" $\hat{\varepsilon}$ у m -го электрона в точке \vec{r}_i может быть только работой, которую надо совершить, переместив электрон, оккупирующий "дырку" у m -го электрона, на j -ю незанятую орбиталь "замороженного" в данный момент атома, то $\hat{\varepsilon}$ равен

$$\hat{\varepsilon}_{ji}^{(m)} = -(\varepsilon_j - \varepsilon_i^{(m)}). \quad (35)$$

Подставив (35) в уравнение (33), получаем уравнение:

$$\left[H(\vec{r}_i) + \hat{V}^{sc}(x_i) - \hat{\Sigma}^x(x_i) \right] \psi_m(x_i) = \left(\varepsilon_m(0) - \sum_{j=1}^n (\varepsilon_i^{(m)} - \varepsilon_j) P_j \right) \psi_m(x_i). \quad (36)$$

Приближение валентного электрона ψ_v или приближение "замороженного" атомного кора получается, если существует внешний валентный v -й электрон, расположенный в точке с радиус-вектором \vec{r}_v такой, который всегда находится вне пределов атомного остова: $\vec{r}_v > \vec{R}_c$, где $|\vec{R}_c|$ — радиус "замороженного" атомного остова. Интерпретация электрона как внешнего валентного электрона означает, что один из электронов не может попасть внутрь атомного кора. Это возможно, если кор не имеет "дырок". Так как в этом приближении кор не имеет "дырок", то уравнение (36) можно представить в виде

$$\left[H(\vec{r}_i) + \hat{V}^{sc}(x_m) - \hat{\Sigma}^x(x_i) \right] \psi_m(x_i) = \left(\varepsilon_m(0) - (1 - \delta_{ic}) \sum_{j=1}^n (\varepsilon_i - \varepsilon_j) P_j \right) \psi_m(x_i), \quad (37)$$

причем в качестве валентной орбитали будет орбиталь, задаваемая выражением

$$\psi_v = (1 - \sum_c P_c) \psi_m(x_i), \quad i \neq c. \quad (38)$$

Здесь индекс "с" нумерует коровые электроны. Как легко видеть, уравнение (37) является уравнением для псевдопотенциала Филлипса–Клейнмана V^{PK} [2–4] в случае волновой функции, зависящей как от координат, так и спиновых переменных электрона. Поэтому уравнения (33) и (36) являются обобщением уравнения (37), и с их помощью можно описывать многоэлектронные системы вне рамок применимости метода псевдопотенциала.

Вторично-квантованная матрица плотности

Перепишем уравнение (33) в представлении кэт(бра)-векторов Дирака:

$$\begin{aligned} \hat{H}(k) |n; k\rangle + \sum_{m=1, m \neq n}^N \int \delta(k - k') dk' (|n; k\rangle \langle m; k' | V(kk') | m; k'\rangle + (|n; k'\rangle \delta_{nm}) \langle m; k' | V(kk') (|m; k\rangle \delta_{mn})) - \\ \sum_{m=1}^N \int |m; k\rangle \langle m; k' | V(kk') |n; k'\rangle \delta(k - k') dk' = |n; k\rangle (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k)), \end{aligned} \quad (39)$$

где $k_i \equiv \{\vec{k}_i, \sigma_i\}$, $V(kk') = \int d\vec{r} d\vec{r}' |\vec{r}\rangle \langle \vec{k} \cdot \vec{r} | V(|\vec{r} - \vec{r}'|) | \vec{k}' \cdot \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' |$ — импульсное представление оператора кулоновского взаимодействия, $\hat{H}(k)$ — импульсное представление невозмущенного гамильтониана, $\delta(k - k')$ — δ -функция Дирака, выражающая наличие закона сохранения импульса.

Введем в рассмотрение проективные операторы $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ [11]:

$$\hat{\rho}_{kk'}^{mn} \equiv |m; k'\rangle \langle n; k|. \quad (40)$$

Выразим уравнение (39) через эти операторы $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$. Для этого домножим уравнение (39) справа на бра-вектор $\langle n; k|$. Тогда добавочные суммирование по n и интегрирование по dk полученного уравнения дают:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \int dk \hat{H}(k) |n; k\rangle \langle n; k| + \sum_{n=1}^N \int \int \delta(k - k') dk dk' |n; k\rangle \sum_{m=1}^N \langle m; k' | V(k, k') | m; k'\rangle \langle n; k| + \\ \int \int \delta(k - k') dk dk' \left(\sum_{m=1}^N |n; k'\rangle \delta_{nm} \langle m; k' | \right) V(kk') \left(\sum_{n=1}^N |m; k\rangle \delta_{mn} \langle n; k| \right) - \int \int \sum_{m=1}^N |m; k\rangle \times \end{aligned}$$

$$\langle m; k' | V(kk') \sum_{n=1}^N | n; k' \rangle \langle n; k | \delta(k' - k) d(-k) d(-k') = \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k | n; k \rangle (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k)). \quad (41)$$

При этом первый и второй члены в левой части уравнения (41) являются следами матричного представления операторов $\hat{\rho}\hat{H}$ и $\hat{\rho}^*\hat{\rho}V$, а третье и четвертое слагаемые в левой части уравнения (41) взаимно сокращаются. Учитывая вышесказанное и нормировку функции $|n; k\rangle$: $\int dk \langle n; k | n; k \rangle = 1$, получаем следующее уравнение:

$$\text{Sp}\hat{\rho}\hat{H} + \text{Sp}\hat{\rho}^*\hat{\rho}V = \varepsilon_n(0)N + \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k | n; k \rangle \varepsilon_n(k). \quad (42)$$

Используя свойства проективных операторов $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$: $(\hat{\rho}_{kk'}^{mn})^* = \hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ и $(\hat{\rho}_{kk'}^{mn})^2 = \hat{\rho}_{kk'}^{mn}$, уравнение (42) преобразуем к виду

$$\text{Sp}\hat{\rho}(\hat{H} + V) = \varepsilon_n(0)N + \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k | n; k \rangle \varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(0)N + \varepsilon. \quad (43)$$

Выясним физический смысл введенных проективных операторов $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$. Справа в (43) стоит энергия ε квазичастицы с точностью до константы $\varepsilon_n(0)N$. Отсюда следует, что оператор $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ позволяет рассчитать энергию ε квазичастичного возбуждения. Это значит, что выражение (43) описывает процедуру усреднения по матрице плотности. Так как усреднение с помощью оператора $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ дает энергию ε квазичастицы, то этот оператор является вторично-квантованной матрицей плотности. Следовательно, уравнение (33) можно рассматривать как уравнение, описывающее состояние квазичастицы и определяющее ее энергию с точностью до константы $\varepsilon_n(0)N$. Так как при описании одноэлектронного состояния всегда необходимо учитывать наличие "дырки", то квазичастичное состояние описывает электрон-дырочную пару.

Функция грина одночастичного состояния

Из уравнения (43) также следует, что величину $\varepsilon_n(k_i)$ можно интерпретировать как собственное значение гамильтониана квазичастичного возбуждения, не учитывающего взаимодействия квазичастиц. Поэтому уравнение (43), записанное в формализме матрицы плотности $\hat{\rho}_{nn';kk'}^{(0)} \equiv \hat{\rho}_{kk'}^{n'n}$, можно переписать в формализме волновых функций в координатном представлении и в пределе больших N , $N \rightarrow \infty$ следующим образом:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - (\hat{H} + \Sigma^x + V^{sc}) \right) \sum_n \hat{\rho}_{nn';rr'}^{(0)} = \lim_{N \rightarrow \infty} (-\varepsilon_n(0)) N \delta_{rr'}, \quad (44)$$

где учли, что $\int dk \langle n; kr | n; kr' \rangle = \delta_{rr'}$; $\delta_{rr'}$ — символ Кронеккера. Так как энергия $\varepsilon_n(0)$ связанного одноэлектронного состояния отрицательна, то правая часть уравнения (44) представляет собой функцию Дирака. Это позволяет записать уравнение (44) в виде

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF} \right) \sum_n \hat{\rho}_{nn';r,r'}^{(0)} = \delta(r - r'), \quad (45)$$

где $\hat{h}^{HF} = (\hat{H} + \bar{\Sigma}^x + V^{sc})$, $\bar{\Sigma}^x = -\Sigma^x$. Уравнение (45) является уравнением для функции Грина. Это значит, что во вторично-квантованном представлении оператор

$$\sum_n \hat{\rho}_{nn';r,r'}^{(0)} = \hat{G}_1^{(0)}(n'; r, r') \quad (46)$$

обладает свойствами невозмущенной функции Грина. Другими словами, квазичастичное возбуждение, задаваемое гамильтонианом \hat{h}^{HF} , можно рассматривать как свободную частицу, уравнением движения которой является уравнение (45).

В задаче многих тел, в частности в расчетах многоэлектронных атомов, зонной структуры кристаллов, существенную роль играет учет взаимодействия электромагнитного поля с веществом. Чтобы учесть многочастичные эффекты коррелированного движения электрона, мы должны описывать систему уже самосогласованными решениями нестационарного уравнения

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t), \quad (47)$$

где \hat{H} — гамильтониан Шредингера в нерелятивистском случае или гамильтониан Дирака в релятивистском случае.

Выше показано, что во вторично-квантованном представлении оператор ρ имеет вид $\hat{\rho} = |\hat{\psi}\rangle\langle\hat{\psi}|$ и обладает свойствами функции Грина G_1 . Поэтому сумма \hat{G}_1 по n от матричных элементов $\hat{\rho}_{kk'}^{nn'}$ вторично-квантованной матрицы плотности $\hat{\rho}$, описывающей взаимодействующую частицу, удовлетворяет уравнению Дайсона в нерелятивистском случае или уравнению Швингера–Дайсона в релятивистском случае:

$$G_1(1;2) = G_1^{(0)}(1;2) + \int d3d4 G_1^{(0)}(1;3) \hat{\Sigma}(3,4) G_1(4;2), \quad (48)$$

где $G_1^{(0)}(1;2)$ — невозмущенная функция Грина, $\hat{\Sigma}(3,4)$ — оператор собственной энергии: $\hat{\Sigma} = \bar{\Sigma}^x + \hat{\Sigma}^c$, $\hat{\Sigma}^c$ — корреляционные взаимодействия, представляющие собой часть собственной энергии, описывающие многочастичные эффекты. Здесь используются упрощенные обозначения для аргументов: $\{r_1, t_1\} = x_1 \equiv 1$ и т.д. Подействовав на уравнение (48) оператором $i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}$ и используя уравнение движения свободной частицы (45), получаем уравнение для возмущенной функции Грина в виде

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}(r_1) \right] G_1(n';1,2) - \int d3 \hat{\Sigma}^c(n';1,3) G_1(n';3,2) = (-\varepsilon_n(0)) N \delta_{r_1 r_2}. \quad (49)$$

Переписывая уравнение (49) в формализме волновых функций, получаем

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}(r_1) \right] \psi_n(k_1 r_1) - \int d\vec{r}_2 \hat{\Sigma}^c(n;1,2) \psi_n(k_1 r_2) = (-\varepsilon_n(0)) \psi_n(k_1 r_1). \quad (50)$$

Так как $i \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \varepsilon_n(k_1)$, то уравнение (50) дает уравнение Хартри–Фока с учетом взаимодействия квазичастиц:

$$\hat{h}^{HF}(r_1) \psi_n(k_1 r_1) + \int d\vec{r}_2 \hat{\Sigma}^c(n;1,2) \psi_n(k_1 r_2) = (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k_1)) \psi_n(k_1 r_1). \quad (51)$$

Определим массовый оператор $\square M$ как:

$$\square M \psi_n(k_1 r_1) = \int d\vec{r}_2 \hat{\Sigma}^c(n;1,2) \psi_n(k_1 r_2). \quad (52)$$

В рамках концепции квазичастичных возбуждений оператор $\square M$ можно представить в диагональном виде

$$\square M \psi_n(k_i r_i) = -(\Delta M_n(0) + \Delta M_n(k_i)) \psi_n(k_i r_i), \quad (53)$$

причем собственное значение массового оператора обладает свойством $\Delta M_n(k_i) = \Delta M_n(-k_i)$. Здесь $-\Delta M_n(0)$ — собственное значение оператора $\square M$ в пределе $\vec{k} \rightarrow 0$. Физический смысл

ΔM — она определяет эффективную массу квазичастицы и экстремум ("дно" или "верх") энергетической зоны:

$$\hat{h}^{HF}(r_1)\psi_n(k_1r_1) = (\tilde{\varepsilon}_n(0) + \tilde{\varepsilon}_n(k_1))\psi_n(k_1r_1) \equiv [(\varepsilon_n(0) + \Delta M_n(0)) + (\varepsilon_n(k_1) + \Delta M_n(k_1))]\psi_n(k_1r_1). \quad (54)$$

Экстремум энергетической зоны $\text{Extr}E_n(k_i)$ при наличии взаимодействия между квазичастицами определяется выражением:

$$\text{Extr}E_n(k_i) = (\Delta M_n(0) + \varepsilon_n(0))N. \quad (55)$$

Рассмотрим функцию Грина, нормированную на одну частицу в конечном единичном объеме $V = 1$, т.е. положим $N = 1$ и суммирование по всем состояниям заменяем на интегрирование по числу состояний $\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$ в объеме d^3k . Тогда если $-\varepsilon_n(0) \rightarrow \infty$, то уравнение (49) описывает распространение одной частицы и оно должно быть переписано в виде

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}(r_1) \right] G_1(n'; 1, 2) - \int d^3k \hat{\Sigma}^c(n'; 1, 3) G_1(n'; 3, 2) = (-\varepsilon_n(0))\delta_{r_1 r_2}. \quad (56)$$

Отсюда следует, что, согласно определению функции Грина, мы имеем следующее выражение для энергии $\varepsilon_n(0)$:

$$-\varepsilon_n(0) = C - a_n, \quad C \rightarrow \infty; \quad (57)$$

где a_n — конечная величина. Так как энергия отсчитывается от произвольного значения, уравнение (55) дает для точек отсчета энергии $\varepsilon(0)_n^\pm$ квазичастицы и антиквазичастицы следующее выражение:

$$\varepsilon(0)_n^\pm \equiv \pm a_n = (\text{Extr}\tilde{E}(k_1) \mp \Delta M_n(0))/2. \quad (58)$$

Здесь учли, что $N = 1$; экстремум зоны переопределяется как $\text{Extr}\tilde{E}(k_1) = \text{Extr}E_n(k_1) - C$, знак $\{\pm\}$ в левой части обозначает случай квазичастиц и антиквазичастиц соответственно; энергия частиц в паре отсчитывается от нулевого уровня. Из (58) получаем, что a_n — энергия, необходимая для рождения пары квазичастица и антиквазичастица при $k_1 = 0$, так как

$$a_n = (\varepsilon(0)_n^+ - \varepsilon(0)_n^-)/2. \quad (59)$$

Из-за добавочного члена $\tilde{\varepsilon}_n(0)$ в правой части уравнения (54), вообще говоря, нельзя рассматривать левую часть как оператор гамильтониана квазичастичной системы, действующий на соответствующую волновую функцию и, как следствие, нельзя построить базисный набор одночастичных состояний задачи. Однако можно показать, что \hat{h}^{HF} является гамильтонианом электронно-дырочной пары.

В нерелятивистском пределе можно рассматривать квантовые системы, которые характеризуются малым значением $\Delta M_n(0)$:

$$\Delta M_n(0) \rightarrow 0. \quad (60)$$

Это значит, что имеют место слабые многочастичные эффекты и соответственно мы можем говорить о "легком" электроне. Равенство (58) при условии (60) имеет место только в том случае, если $a_n = 0$. Отсюда следует, что энергия a_n пары равна нулю. Другими словами, на рождение электрон-дырочной пары не затрачивается энергия.

Подставив (57), (60) в (54), при условии $a_n = 0$ получаем уравнение Шредингера вида

$$\hat{h}^{HF}(r_1)\psi_n(r_1) = \tilde{\varepsilon}_n\psi_n(r_1), \quad (61)$$

описывающее пару квазичастица–антиквазичастица (нерелятивистская электронно-дырочная пара). Здесь $\tilde{\varepsilon}_n = \tilde{\varepsilon}_n - C$. Так как энергия a_n , затрачиваемая на рождение пары, нулевая, то величину $\tilde{\varepsilon}_n$ можно понимать как энергию электрон-дырочной пары. Поэтому уравнение (61) имеет группу динамической симметрии, алгебра которой есть $\mathfrak{so}(3) \times \mathfrak{so}(3) \sqcup \mathfrak{so}(4)$, если пренебречь обменным взаимодействием. Как известно, такой симметрией обладает нерелятивистский водородоподобный атом. Следовательно, для расчета квазичастичных состояний в нерелятивистском случае можно использовать базисный набор состояний нерелятивистского водородоподобного атома. Однако для тяжелого электрона $\Delta M_n(0) \geq 1$, согласно формуле (59), имеем всегда

$$a_n = -\Delta M_n(0)/2 \quad (62)$$

и, следовательно, не существует уравнения типа Шредингера для его описания. Отсюда делаем вывод, что тяжелый электрон не может быть описан в нерелятивистском пределе.

Обобщим предложенный подход на релятивистский случай. Для этого подставим (57), (62) в (54) и устремим n к бесконечности $n \rightarrow \infty$:

$$\hat{h}^{HF}(r_1)\psi_n(k_1r_1) = \left(\frac{\Delta M_n(0)}{2} + \tilde{\varepsilon}_n(k_1) \right) \psi_n(k_1r_1), \quad n \rightarrow \infty. \quad (63)$$

Тогда можем предположить, что оператор $\frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}$ в (63) является квазирелятивистским гамильтонианом, записанным в неявной форме в приближении Хартри–Фока.

Из рассмотренного выше следует, что искомое релятивистское уравнение движения должно описывать заряженную составную систему из пары частиц, иметь динамическую симметрию $\mathbf{SO}(4)$. Спин данной квантовой системы должен быть равным 1, поскольку движение дырки — это движение электрона в многочастичной положительно заряженной матрице. В [12] было найдено уравнение движения релятивистского заряженного векторного бозона и показано, что оно описывает релятивистский водородоподобный атом. Релятивистский заряженный векторный бозон оказывается составной системой с соответствующим спектром масс, и в квазирелятивистском пределе $n \rightarrow \infty$ его энергия E_1 определяется выражением:

$$E_1 \approx \frac{m}{2} - \frac{m\gamma^2}{2n^2} - \frac{m\gamma^4}{8n^3} \left(\frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right) - \frac{m\gamma^6}{8n^4} \left(\frac{3}{n^2} - \frac{8}{n|k|} + \frac{4}{k^2} \right) + O(\gamma^8). \quad (64)$$

Здесь k — квантовое число релятивистского момента количества движения: $k = -l, l+1$, l — квантовое число орбитального момента. Сравнение правых частей формул (63) и (64) дает, что $\Delta M_\infty \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \Delta M_n(0) = m$ является массой покоя электрона m . Следовательно, уравнение (63) является уравнением движения релятивистской электронно-дырочной пары с приведенной массой $\Delta M_\infty/2 = m/2$, которая, очевидно, есть релятивистский заряженный векторный бозон, рассматриваемый в квазирелятивистском пределе $n \rightarrow \infty$.

Заключение

Самосогласованный метод Хартри–Фока в нерелятивистском случае или Дирака–Фока в релятивистском случае применим для описания валентного электрона и поляризации атомного остова только в рамках теории возмущения с методом псевдопотенциала в качестве нулевого приближения. Чтобы описать эффекты поляризации распределения электронной плотности валентного электрона в случае интенсивного электромагнитного взаимодействия с атомным остовом, необходимо учесть корреляционное взаимодействие, которым обычно при использовании этого метода пренебрегают. Предложенный в рамках электрон-дырочного формализма ме-

тод позволяет описать эффекты поляризации не только атомного остова в поле валентного электрона, но и поляризацию атома как целого.

POLARIZATION EFFECTS FOR MANY-ELECTRON ATOM IN THE ELECTRON-HOLE FORMALISM

H.V. GRUSHEVSKAYA, L.I. GURSKY

Abstract

The method has been developed to calculate effects of polarization not only for an atomic core in a field of a valent electron, but also effects of polarization for atom as the whole in the electron-hole formalism. A secondary quantized density matrix for the many-electron system has been used to find the Green function of a quasiparticle and its effective mass due to many-particle effects.

Литература

1. Фок В.А. Начала квантовой механики. М., 1976.
2. Phillips J.C., Kleinman L. // Phys.Rev. 1959. Vol. 116. P. 287.
3. Weeks J.D., Hazi A., Rice S.A. // Adv. Quant. Chem. 1969. Vol. 16. P. 283.
4. Dixon R.N., Robertson I.L. // Spec. Per. Rep. Theor. Chem. 1978. Vol. 3. P. 100.
5. Durand P., Barthelat J.C. // Theor. Chem. Acta. 1975. Vol. 38. P. 283.
6. Christiansen P.A., Lee Y.S., Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. P. 4445.
7. Müller W., Flesch J., Meyer W. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. P. 3297.
8. Fuentealba P., Preuss H., Stoll H., Szentpály L.V. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 89. P. 418.
9. Dolg M. // Mol. Phys. 1996. Vol. 88. P. 1645.
- 10 Fock V. // Zs. f. Phys. 1932. Vol. 75. P. 622–647.
11. Grushevskaya H.V., Gurskii L.I. // Эл. архив www.arXiv.org (The Cornell University Library). 2006 quant-ph/0601192
12. Грушевская Г.В., Гурский Л.И. // Докл. БГУИР. 2003. Т. 1, № 2. С. 12–20.