

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО
КАФЕДРА РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ

А.А. Клецов

**Квантово-механические основы
наноэлектроники**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА,
ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ «РАДИОФИЗИКА И
ЭЛЕКТРОНИКА»

САРАТОВ
2013

Оглавление

1	Введение	3
2	Квантовая теория до её математической формализации	4
2.1	Физические основы квантовой механики.	4
2.1.1	Развитие квантовой механики.	4
2.1.2	Фотоэлектрический эффект, как доказательство квантового излучения.	5
2.1.3	Боровская модель атома.	6
2.1.4	Волна Де Бройля: вещество как волна.	10
2.1.5	Модель квантовой частицы.	11
2.1.6	Принцип неопределенности как следствие волновой природы частиц.	12
2.1.7	Принцип комплементарности и соответствия.	15
2.2	Физическая интерпретация квантовой механики.	15
2.2.1	Фотоны, электроны, волны и вероятность.	15
3	Основы квантовой механики	19
3.1	Уравнение Шредингера для электрона.	19
3.2	Линейные операторы	22
3.3	Волновая функция, плотность вероятности и математическое ожидание.	22
3.4	Оператор импульса электрона	23
3.5	Нестационарное уравнение Шредингера	24
3.6	Электрон в атоме, как частица в потенциальной яме	26
4	Вторичное квантование	31
4.1	Пространство волновых функций как Гильбертово пространство	31
4.2	Оператор эрмитова сопряжения	32
4.3	Оператор Бозе и вторичное квантование	33

5	Квантовая теория многих тел	36
5.1	Суть задачи многих тел	36
5.2	Квази-частица	38
5.3	Квази-электрон в электронном газе	39
5.4	Пропагаторы как помощники в решении задачи многих тел	40
5.5	Электронный пропагатор для систем многих взаимодействующих частиц.	43
6	Функция Грина в фермионных системах	49
6.1	Интуитивное понимание функции Грина	50
6.2	Функция Грина одной частицы	52
6.3	Функция Грина во внешнем поле	54
6.4	Спектральное разложение Лемана	57
6.5	Применение разложения Лемана в квантово-химических расчётах	60
6.6	Функция Грина вблизи поверхности Ферми	63
6.7	Энергия и затухание квазичастиц	64
6.8	Уравнение Дайсона	65
7	Теория электронного пропагатора молекулы	69
7.1	Орбитали Дайсона	69
7.2	Уравнение движения Гейзенберга для полевых операторов	71
7.3	Выражение электронного пропагатора через супероператорную резольвенту	73
7.4	Проекция электронного пропагатора на операторные подпространства	73
7.5	Уравнение Дайсона для электронного пропагатора молекулы	76
7.6	Приближения электронного пропагатора	77
8	Формализм Ландауэра-Буттикера для квантового транспорта	80
8.1	Формализм Ландауэра-Буттикера для электропроводности	81
8.1.1	Ток через баллистический проводник	81
8.1.2	Формула Ландауэра для проводимости	84
8.1.3	Формула Ландауэра для тока при ненулевом напряжении	86
8.1.4	Формализм Ландауэра - Буттикера	88
8.2	Проводимость молекулы, подсоединенной к электроду . . .	90
8.3	Молекула с двумя электродами	94
8.4	Вывод формулы Ландауэра в рамках формализма неравновесных функций Грина-Келдыша (NEGF)	96
8.5	Выражение оператора трансмиссии через функцию Грина для для одномерного проводника	98

Глава 1

Введение

Квантово механические основы наноэлектроники. В последние годы научные институты и университеты многих стран прилагают много усилий к развитию наноэлектроники которая заменит собой большую часть элементов базы микроэлектроники.

Данная работа посвящена одному из самых существенных и математически сложных предметов наноэлектроники – теории электропроводимости через наноструктуры.

Фундаментом наноэлектроники как научной дисциплины является квантовая механика, возникшая в 20-е годы двадцатого века, как успешная попытка согласованно описать ряд физических эффектов, открытых на рубеже девятнадцато-двадцатого веков, и не поддававшихся объяснению методами классической физики. По своей сути, квантовая механика – это математизированная теория микромира (объектов нанометрового масштаба), по существу, базирующаяся на основном волновом уравнении – уравнении Шредингера для электрона (открытым в 1926 г.).

Логическим продолжением квантовой механики явилась разработанная в конце 1920-х гг. Полем Дираком квантовая теория поля, математической сутью которой явились операторы Бозе (операторы рождения и уничтожения), позволившие формально описать рождение и уничтожение частиц в системе (из физического вакуума).

Глава 2

Квантовая теория до её математической формализации

2.1 Физические основы квантовой механики.

2.1.1 Развитие квантовой механики.

Развитие квантовой механики - начало 20 века. Ультрафиолетовая катастрофа, как конец классической физики. В объяснение ультрафиолетовой катастрофы пришли Макс Планк и Нильс Бор (рис. 2.1).

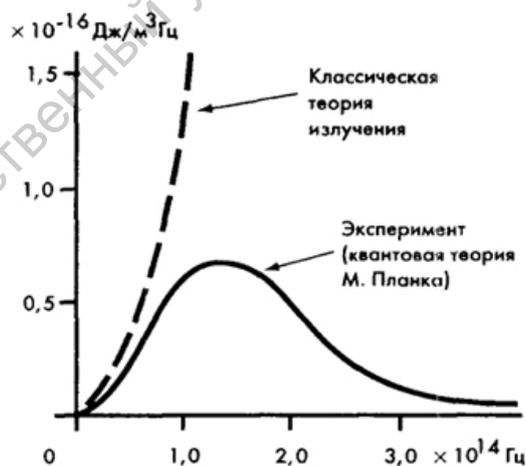


Рис. 2.1: Ультрафиолетовая катастрофа.

Они выдвинули два постулата.

1 постулат: Энергии, которые имеет электрон в атоме, дискретны (т.к. не непрерывны) (рис. 2.2).

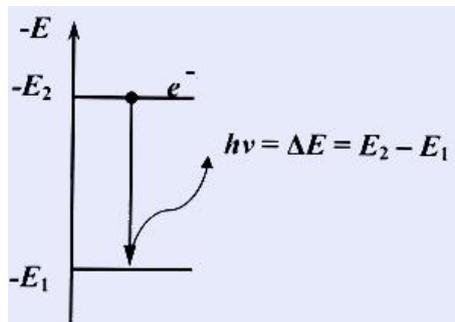


Рис. 2.2: Межуровневый переход электрона в атоме.

2 постулат: Электрон может переходить с верхнего на нижний уровень, испуская при этом пакет (квант) энергии, количеством

$$hf = E_2 - E_1. \quad (2.1)$$

Где h - постоянная вселенной (квант действия), f - частота падающего излучения, E - энергия.

$$S = \int_{t_1}^{t_2} E dt, \quad (2.2)$$

где S -действие.

$$h = S_{min} = (\Delta E \Delta t)_{min}. \quad (2.3)$$

Заметим, что мы не можем наблюдать, процесс действия $(\Delta E \Delta t)$, которых $<$ постоянных Планка \hbar . С помощью двух новых постулатов Планка и Бора, старого термодинамического постулата Максвелла-Больцмана была объяснена ультрафиолетовая катастрофа, так и родилась новая физика - квантовая теория.

2.1.2 Фотоэлектрический эффект, как доказательство квантового излучения.

В 1905 году Эйнштейн предложил, что излучение может быть квантовано. Это и было доказано фотоэлектрическим эффектом (рис. 2.3). При падении света на металл, энергия фотонов передается атомам, тем самым выбивая электроны из атомов. Предполагали, что с увеличением интенсивности падающего света, энергия вылетающего электрона будет так же расти, но не будет расти с частотой. Но, обнаружили, что

1. С увеличением интенсивности энергия не растет.

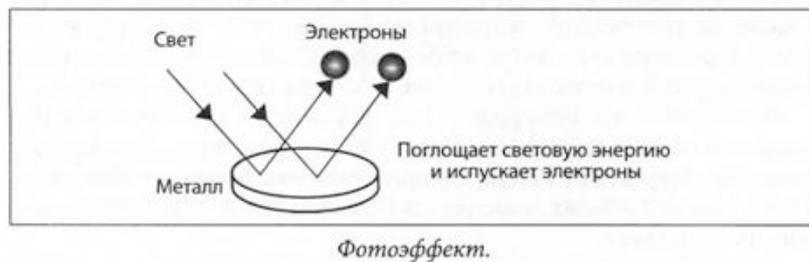


Рис. 2.3: Фотоэффект.

2. Энергия увеличивается с увеличением частоты.

Эти факты не могли быть объяснены классической физикой. Эйнштейн предположил, что свет - совокупность частиц, квантов света (фотонов). Выше изложенное есть корпускулярно-волновой дуализм.

При поглощении фотоном атома, электрон переходит на 2 уровень.

2.1.3 Боровская модель атома.

Спектр водорода.

Свет, испускаемый газом водорода и пропущенный через спектрограф, даёт спектр (рис. 2.4). Спектр - плотность распределения значений какой-либо физической величины, а также графическое представление такого распределения.

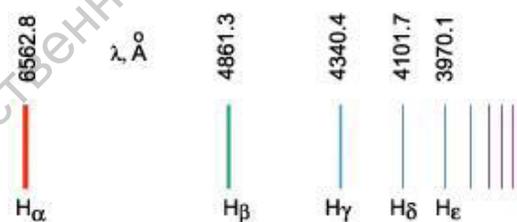


Рис. 2.4: Бальмеровская серия атома водорода

Каждая линия соответствует каждой длине волны.

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (2.4)$$

где λ - длина волны, c - скорость света, f - частота.

$$hf = E_2 - E_1. \quad (2.5)$$

В 1884 году Бальмер нашел связь между длинами волн первых четырёх линий в видимом спектре водорода.

Большая частота и малая длина волны, соответствует полосам фиолетового цвета. И, наоборот, малая частота и большая длина волны, соответствует полосам красного цвета.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.6)$$

где R_H – постоянная Ридберга. ($R_H = 1.097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$).

В общем случае:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (2.7)$$

Квантованность углового импульса электронов, как объяснение спектра водорода. В 1913 году Нильс Бор предложил атомную теорию, объясняющую спектральные линии (рис. 2.5).

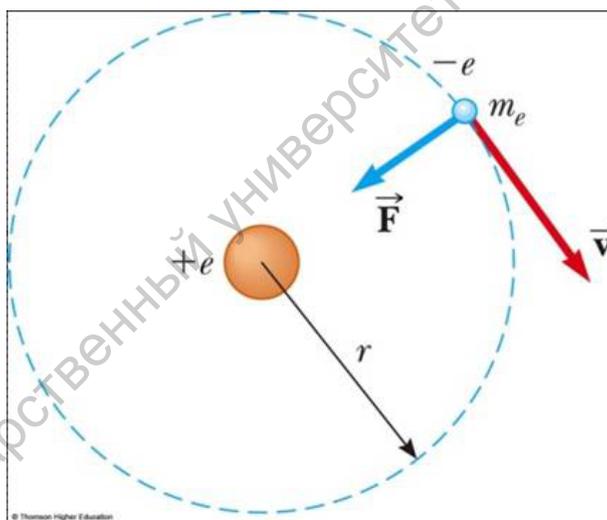


Рис. 2.5: Планетарная модель Бора.

Угловой импульс $L = pr$

$$L = nh \quad (2.8)$$

- гипотеза Бора, где $n=1,2,3 \dots$

$$mvr = nh$$

1. $E = K + U_e$ - уравнение для энергии атома.

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.9)$$

$$U_e = \frac{k_e q_1 q_2}{r} = \frac{k_e (+e)(-e)}{r} = -\frac{k_e e^2}{r}. \quad (2.10)$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{k_e e^2}{r}. \quad (2.11)$$

2.

$$|F_e| = \frac{k_e e^2}{r^2}$$

- сила Кулона. Сделаем замену

$$F = ma$$

и

$$a = \frac{v^2}{r}$$

Формула суперпозиции

$$F = \Sigma F = F_e$$

Получаем

$$\frac{mV^2}{r} = k_e e^2 \quad (2.12)$$

$$V^2 = \frac{k_e e^2}{mr} \quad (2.13)$$

$$E_a = -\frac{1}{2} \frac{k_e e^2}{r} \quad (2.14)$$

Используем постоянную Бора

$$V = \frac{nh}{mr}$$

3.

$$V^2 = \frac{n^2 h^2}{m^2 r^2} = \frac{k_e e^2}{mr}$$
$$n^2 h^2 = mr k_e e^2$$

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{k_e m_e^2}, \quad (2.15)$$

где $\frac{h^2}{k_e m_e^2} = 0.053 \text{ нм} = a_0$, где a_0 - первый радиус Бора.

4. Подставим

$$r_n = n^2 a_0$$

в (14):

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{k_e e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ эВ} \quad (2.16)$$

13.6 эВ - энергия ионизации атома H (рис. 2.6).

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \quad (2.17)$$

$$E_1 = -13.6 \text{ эВ} \quad (2.18)$$

$$E_2 = -3.4 \text{ эВ} \quad (2.19)$$

$$E_3 = -1.5 \text{ эВ} \quad (2.20)$$

5.

$$\lambda = \frac{c}{f} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{f_{\text{фотона}}}{c} = \frac{E_{n1} - E_{n2}}{h} = \frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{ch} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}. \quad (2.21)$$

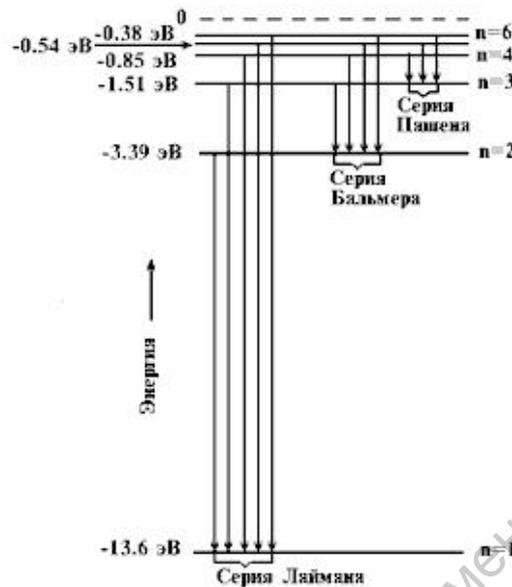


Рис. 2.6: Уровни атома водорода и излучательные переходы между ними.

2.1.4 Волна Де Бройля: вещество как волна.

В 1923 году Де Бройль выдвинул гипотезу: поскольку фотоны обладают корпускулярно-волновой природой, то возможно все формы вещества, включая электроны и протоны, так же обладают дуалистической природой.

$E^2 = (pc)^2 + (\mu c^2)^2$ - энергия частицы. Где μ - масса покоя. Для γ (фотона) (т.к. $\mu = 0$) $\Rightarrow E = pc$ (показывает, что фотон - это частица). С другой стороны, фотон как волна, обладает энергией $E = hf$.

$$hf = pc = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.22)$$

Из этого следует

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.23)$$

Электронная волна - стоячая волна (рис. 2.7). Кристаллическая решетка представляет собой дифракционную решетку. Де Бройль объяснил дискретность электронных орбит в атоме. Разрешенные орбиты - орбиты, на которых существуют стоячие волны.

$$n\lambda_e = 2\pi r_n$$

$$\frac{nh}{mv} = 2\pi r$$

$$\frac{nh}{2\pi} = mvr$$

$$n\hbar = L,$$

где L - угол импульса.

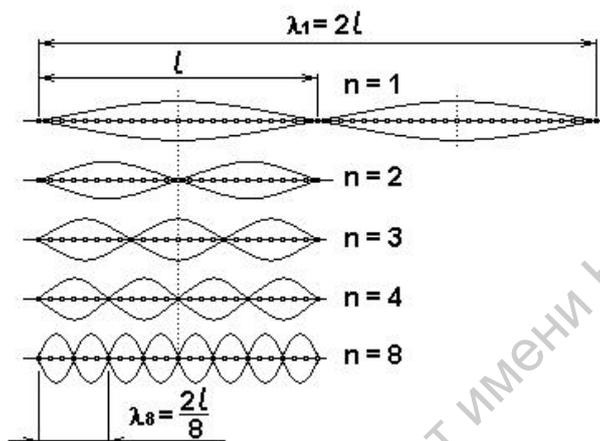


Рис. 2.7: Стоячие волны на струне.

2.1.5 Модель квантовой частицы.

Частицу можно получить, как бесконечную суперпозицию волн разной длины .

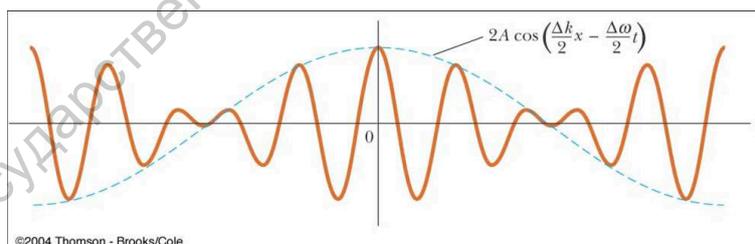


Рис. 2.8: Квантовая частица, как волновой пакет.

Групповая скорость

$$V_{\text{групповая}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{de}{dp}$$

, где k -волновой вектор.

$$V_{\text{групповая}} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \frac{p^2}{2m} = \frac{2p}{2m} = \frac{mv}{m} = V_{\text{частицы}}. \quad (2.24)$$

Групповая скорость совпадает со скоростью частицы. Квантовая частица = волновой пакет (рис. 2.8).

Электрон, как суперпозиция волн (рис. 2.9).

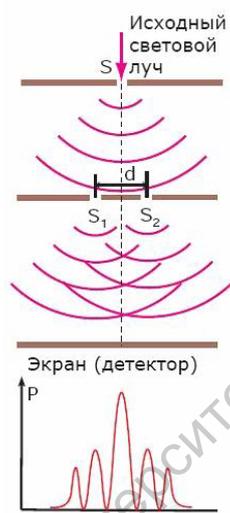


Рис. 2.9: Электрон как суперпозиция волн.

Электрон проходит через обе щели, т.к. его волновой пакет разделяется на два, по постулату суперпозиции:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 \quad (2.25)$$

Наблюдение коллапсирует волновой пакет электрона в одну единственную волну, поэтому он проходит через одну из щелей, как частица. Из этого следует, что интерференционная картина пропадает.

2.1.6 Принцип неопределенности как следствие волновой природы частиц.

Когда апертура больше, чем длина волны электрона, то дифракция почти не происходит (импульс не меняется) (рис10).

$$\vec{p}_2 \approx \vec{p}_1;$$

$$\Delta p = 0 \quad (2.26)$$

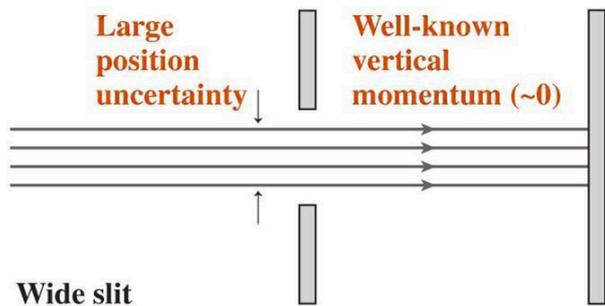


Рис. 2.10: Связь волновой природы материи с принципом неопределенности.

$$\Delta x \gg 0 \quad (2.27)$$

- разброс электронов (неопределенность местоположения электронов).

Когда апертура примерно равна длине волны электрона, то происходит дифракция(рис. 2.11).

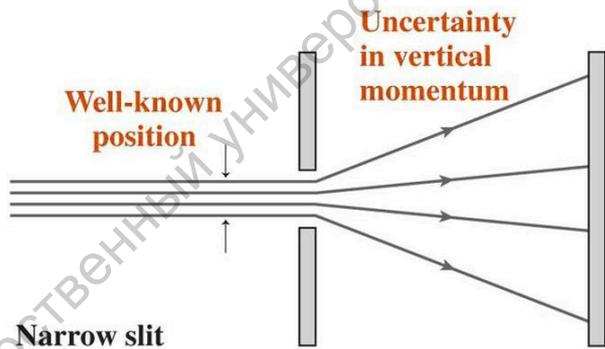


Рис. 2.11: Появление неопределенности импульса в следствии дифракции.

$$\Delta p = p_2 - p_1 \gg 0 \quad (2.28)$$

$$\Delta x \approx 0 \quad (2.29)$$

Для идеальной волны (мономатрической)(рис. 2.12), точно известна длина волны.

$$p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow p_2 = p_1$$

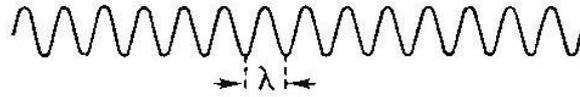


Рис. 2.12: Монохроматическая волна.

из этого следует

$$\Delta p = 0 \rightarrow \Delta x = \infty$$

Теперь рассмотрим немонохроматическую волну (рис. 2.13).

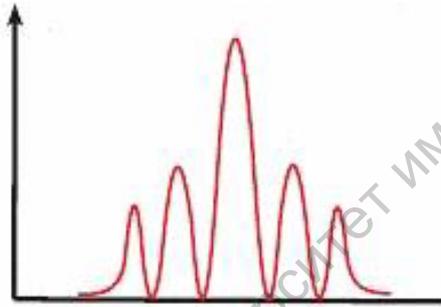


Рис. 2.13: Немонохроматическая волна.

$$\Delta x \neq 0, \Rightarrow \Delta \lambda \neq 0$$

из этого следует (по уравнению де Бройля)

$$\Delta p \neq 0.$$

На основании вышеизложенного, Гейзенберг сформулировал следующий принцип:

$$\Delta X \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Неопределенность Гейзенберга.

$$\Delta p = \frac{h}{\Delta \lambda}; \lambda = \frac{c}{f}$$

$$\Delta x = c \Delta t; hf = E_{\text{кванта}}; \frac{h \Delta f c \Delta t}{c} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{2 \Delta t}, \quad (2.30)$$

, где Δt – время существования частицы в возбужденном состоянии.

2.1.7 Принцип комплементарности и соответствия.

Комплементарность – это комплементарные картины одной и той же реальности, нельзя поставить оба эксперимента по установлению как волновых, так и корпускулярных свойств объекта одновременно. Принцип соответствия при стремлении величины кванта, например $E_{\text{кванта}} \rightarrow 0$.

$$hf = E_n - E_m = 0 \quad (2.31)$$

Свет в пространстве перемещается в виде волны.

Задача к главе 2.1.

Примените соотношение неопределенностей Гейзенберга к переходу атома из возбужденного состояния в основное. Как известно из модели Бора, электрон в атоме существует только на определенных квантованных уровнях. Хотя электрон, находящийся на возбужденном уровне, может находиться в нем бесконечно долго, среднее время, через которое он все же переходит в основное состояние, τ , конечно. Для $\tau = 10^{-8}$ с найдите уширение уровня (диапазон частот испущенного фотона как волнового пакета), Δf . Подсказка: интерпретируйте время жизни атома в возбужденном состоянии, τ , как неопределенность во времени существования этого состояния.

Решение:

$$E = hf \rightarrow \Delta E = h\Delta f \rightarrow \Delta f = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\Delta f \geq \frac{1}{h} \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{1}{4\pi\Delta t} = \frac{1}{4\pi\tau}$$

Из этого следует,

$$\Delta f \geq \frac{1}{4\pi \cdot 10^{-8}} = 8 \cdot 10^6 \text{ Гц.}$$

2.2 Физическая интерпретация квантовой механики.

2.2.1 Фотоны, электроны, волны и вероятность.

Вспомним, фотоэлектрический эффект: число электронов (выбитых светом) пропорционально интенсивности волны. На рисунке 14 видно, что свет может быть представлен:

1. как волна (Light wave)

2. как пучок фотонов (Photon beam)

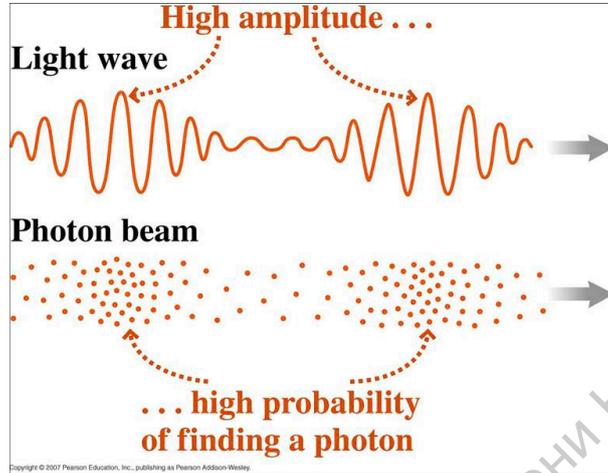


Рис. 2.14: Корпускулярно-волновой дуализм света: электромагнитная волна и фотоны.

Число электронов, выбитых светом, пропорционально интенсивности падающей волны.

$$N_{ph} \sim I_{wave} = \frac{E}{\Delta t A} = \frac{N h f}{\Delta t A}. \quad (2.32)$$

По теореме Максвелла

$$I_{wave} \sim |E^2| \quad (2.33)$$

Поскольку электрон выбивается из атома при поглощении им фотона, то число падающих фотонов пропорционально интенсивности падающей волны.

$$N_{ph} \sim I_{wave} \sim |E^2| \quad (2.34)$$

Свяжем корпускул с волновым описанием.

Получаем:

1. Как волна
2. Как пучок

Вероятность нахождения электрона в пучке пропорционально $|\Psi^2|$.

$$\rho \sim |\Psi^2| = \frac{dp}{dx} = |\Psi^2| dx \quad (2.35)$$

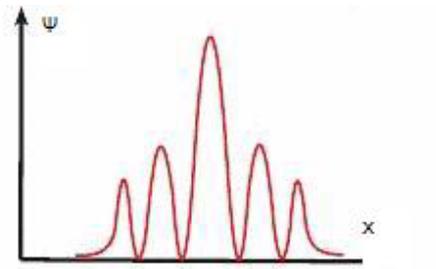


Рис. 2.15: Электроны как волна.



Рис. 2.16: Электроны как частицы.

(уравнение (34) вывел Макс Бор в 1927 году).

$$dp = |\Psi|^2 dx$$

(рис. 2.17)

$$p = \int_a^b |\Psi|^2 dx$$

(рис. 2.18)

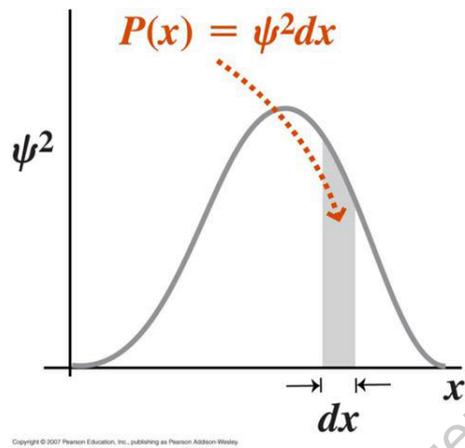


Рис. 2.17: Элемент вероятности обнаружения элеткрона в области dx .

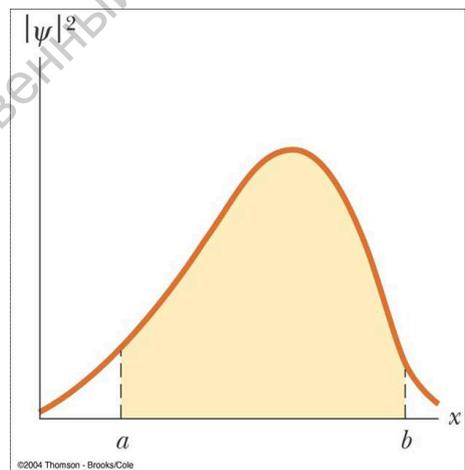


Рис. 2.18: Вероятность обнаружить электрон в интервале от a до b .

Глава 3

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

3.1 Уравнение Шредингера для электрона.

Де Бройль: любая частица обладает волновыми свойствами, т.е. представляется как волновой пакет, но распространяется с групповой скоростью, совпадающей со скоростью частицы. (1923 год). После 1923 года физики начали искать уравнение для электрона. Эрвин Шредингер был один из тех теоретиков, который искал уравнение для электрона. Вначале он записал уравнение для релятивистского электрона, но это уравнение не совпадало с экспериментом. Шредингер все-таки опубликовал уравнение для нерелятивистского электрона, вывод которого представлен ниже.

Вывод уравнения Шредингера.

1. Уравнение Гамильтона-Якоби

$$H + \frac{ds}{dt} = 0; H + \frac{dV}{dt} = 0$$

(Шредингер заменил обозначение действия с S на V), где H - гамильтониан.

$$E = T + U; S = -Et,$$

где S-действие.

$$T + U + \frac{dU}{dt} = 0; T + U - E = 0 \Rightarrow 2T = 2(E - U)$$

$$2T' = \frac{2T}{m} = 2 \frac{1}{2} \frac{mV^2}{m} = V^2 = \frac{dS^2}{dt^2} \Rightarrow (dS)^2 = 2T' dt^2,$$

где m - масса электрона.

dS – интервал, который инвариантен в пространственно-временном континууме. Из специальной теории относительности известно, что

пространство описывается метрикой, т.е. тензором $g = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Тогда, используя скорость $v = \frac{dq}{dt}$ и импульс $p = v \cdot m$, имеем

$$dS^2 = \sum_{ik} g_{ik} dq_i dq_k \Rightarrow 2T' \frac{(dt)^2}{(dt)^2} = \sum_{ik} g_{ik} \frac{dq_i}{dt} \frac{dq_k}{dt} \cdot m^2 \Rightarrow$$

$$2Tm = \sum g_{ik} p_i p_k \Rightarrow 2Tm = \sum g_{ik} \frac{dv}{dq_i} \frac{dv}{dq_k} = \sum_{ik} \langle \bar{e}_i, \bar{e}_k \rangle \frac{dV}{dq_i} \frac{dV}{dq_k} = \sum_{ik} \langle \bar{e}_i \frac{dV}{dq_i}, \bar{e}_k \frac{dV}{dq_k} \rangle$$

Подставляя $2T = 2(E - U)$, получаем

$$2m(E - U) \Rightarrow |\text{grad}v| = \sqrt{2m(E - U)}.$$

2. Рассмотрим 2 волновых фронта.

Смещая фронт влево вправо на dS , можно построить полный набор поверхностей постоянного действия.

$$|\text{grad}V| = \frac{dV}{ds};$$

$$|\text{grad}V_0| = \frac{dV_0}{ds} \Rightarrow dS = \frac{dV_0}{|\text{grad}V_0|} = \frac{dV_0}{\sqrt{2(E - U)m}} = \frac{Edt}{\sqrt{2(E - U)m}}$$

, где использовалось

$$|dV_0| = |d(-Et)| = Edt \quad (3.1)$$

Введем v - групповая скорость электрона, как волнового пакета.

$$\frac{dS}{dt} = v_{\text{групповая}} = \frac{Edt}{\sqrt{2(E - U)m}} \frac{1}{dt} = \frac{E}{\sqrt{2(E - U)m}} \quad (3.2)$$

3. Шредингер использует аналогию с электро-магнитной волной в оптике, где ансамбль фронтов равного действия эквивалентен набору фронтов в пространстве координат q -пространства обобщенных координат.

Скорости всех этих волн в каждой точке одинаковы и равны групповой скорости 3.2. Этот метод построения поверхностей постоянного действия аналогичен методу построения элементарных волн радиуса dS Гюйгенсом (действие $V =$ фаза волны). Шредингер называет своё исследование "волновой механикой". Далее он вводит гипотезу о том, что электрон есть синусоидальная волна (справедливо только для свободного электрона).

4. Шредингер использует постулат Планка, об энергии квантовой частицы $E = hf$. Подставляем постулат Планка в уравнение для групповой скорости =>

$$v = \frac{hf}{\sqrt{2m(E - U)}} \quad (3.3)$$

5. Шредингер использует полное уравнение из классической волновой механики.

$$\frac{1}{\Psi^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Psi = 0, \quad (3.4)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - Лапласиан (дивергенция градиента, ∇); Ψ - волновая функция электрона.

Волновое уравнение описывает движение фронта волны в направлении нормали к нему. Шредингер предполагает, что решение этого уравнения должно быть периодическим по времени, $\Psi = Ae^{2\pi i f t}$. Из это следует, что

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 f^2 \Psi. \quad (3.5)$$

6. Подставляя в волновое уравнение выражение 3.5 для $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$ и выражение для скорости, Шредингер получает времени-инвариантное (стационарное) уравнение Шредингера для нерелятивистского электрона:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E - U) \Psi = 0, \quad (3.6)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

3.2 Линейные операторы

Пусть каждому вектору \vec{x} из пространства \mathfrak{R}^n ставится в соответствие вектор \vec{y} из пространства \mathfrak{R}^m , что обозначается как $\hat{A} : \vec{x} \rightarrow \vec{y}$. Тогда говорят, что в пространства \mathfrak{R}^n определено преобразование через *оператор* \hat{A} (читается “А с крышкой”), действующий из \mathfrak{R}^n в \mathfrak{R}^m . Тогда \vec{y} находится путем *действия* оператора \hat{A} на \vec{x} : $\vec{y} = \hat{A}\vec{x}$. Как функция есть рецепт нахождения по заданному числу другого числа, так оператор – это рецепт нахождения по заданной функции другой функции.

Любая физическая величина в квантовой механике задается *линейным* оператором.

Линейный оператор \hat{L} - оператор, сопоставляющий (отображающий) функцию (вектор) \vec{x} на одну и только одну функцию (вектор) \vec{y} , т.е. $\vec{y} = \hat{L}\vec{x}$ однозначно, а также удовлетворяющий свойствам линейности ($\hat{L}(\alpha\vec{x} + \beta\vec{y}) = \alpha\hat{L}\vec{x} + \beta\hat{L}\vec{y}$). Умножение и дифференцирование есть примеры линейных операторов. А также импульс электрона, как будет показано в следующем разделе.

3.3 Волновая функция, плотность вероятности и математическое ожидание.

Макс Борн (1927 г.) предложил вероятностную интерпретацию волновой функции электрона, её квадрат даёт плотность вероятности обнаружить электрон в некоторой области вблизи точки x , ($x \in (x, x + dx)$): $|\Psi|^2 = \rho(x) = \frac{dP}{dx}$. Для достаточно малого интервала dx , вероятность обнаружить электрон в этом бесконечно малом интервале $\sim dx$, т.е. $dP = \rho(x)dx$, а значит вероятность обнаружить электрон в конечном интервале (a, b) выражается формулой

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x)dx.$$

В силу свойств плотности вероятности $\int_{x_{нач.}}^{x_{кон.}} \rho(x)dx = 1$ (вероятность достоверного события равна 1). Т.к. идеальная волна распределена в бесконечности, получаем $x_{нач.} = -\infty, x_{кон.} = \infty$, отсюда получаем условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|dx = 1. \quad (3.7)$$

Таким образом, Ψ должна удовлетворять условию нормировки (3.7).

3.4 Оператор импульса электрона

Получим выражение для оператора импульса электрона. Начнем с формулы для усредненного положения электрона, т.е. среднего от всех положений электрона после многих измерений его положения:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\rho(x)dx \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi dx = \int x|\Psi|^2 dx \quad (3.8)$$

С другой стороны, усредненное положение электрона - это среднее по изменениям, проведенным по всем частицам в состоянии Ψ (т.е. это среднее по повторяющимся изменениям идентичных систем). Вследствие зависимости Ψ от времени, $\langle x \rangle$ также изменяется с течением времени, t .

Как быстро оно изменяется?

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int x \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 dx. \quad (3.9)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 &= \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^*\Psi) = \\ &= \left\{ \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} U\Psi \right\} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right], \quad (3.10) \end{aligned}$$

то (3.9) переписется :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= \frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx = \\ &= \left\{ \int_a^b f \frac{\partial g}{\partial x} dx = - \int_a^b \frac{\partial f}{\partial x} g dx + fg \Big|_a^b \right\} = \\ &= \left\{ \text{поскольку } \lim_{x \rightarrow \infty} \Psi = 0, \text{ и } \frac{\partial x}{\partial x} = 1 \right\} = \\ &= - \frac{i\hbar}{2m} \int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx. \quad (3.11) \end{aligned}$$

Проведя затем интегрирование по частям второго члена, получим

$$\begin{aligned} \frac{d \langle x \rangle}{dt} &= \left\{ \int \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} dx = - \int \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Psi^* dx \right\} = \\ &= -\frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx = \langle v \rangle \text{ (средняя скорость)}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Мы искали это выражения для нахождения оператора импульса. Поскольку импульс есть функция от координаты (положения) электрона, то необходимо вспомнить формулу для среднего от функции положения электрона:

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* f(x) \Psi dx \quad (3.13)$$

Тогда для импульса $p = mv$ имеем:

$$\langle p \rangle = m \frac{d \langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x}) dx = \int \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \int \Psi^* \hat{p}_x \Psi dx, \quad (3.14)$$

где \hat{p}_x - так называемый оператор импульса:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.15)$$

Используя оператор импульса

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla,$$

получаем

$$\frac{\hbar^2}{2m} = -\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\hat{K}.$$

Из уравнения Шредингера (3.6) следует, что $-\hat{K}\Psi + E\Psi - \hat{U}\Psi = 0 \Rightarrow (\hat{K} + \hat{U})\Psi = E\Psi$. Сделаем замену $E = K + U = const$, получаем стационарное уравнение Шредингера в операторном виде

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.16)$$

3.5 Нестационарное уравнение Шредингера

Рассмотрим уравнение

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (3.17)$$

аналог II закона Ньютона $\vec{F} = m\vec{a}$, для стационарных состояний (с определенной энергией) временно-зависимое уравнение Шредингера сводится к стационарному уравнению Шредингера.

1. Используем предположение, что электрон свободен от взаимодействия с чем-либо (т.е. потенциальная энергия взаимодействия $V(x, T) = V_0 = const$, т.е. сила $F = -\frac{\partial V}{\partial x} = 0$). У свободного электрона длина волны единственная, $\lambda = \frac{h}{p}$, $f = \frac{E}{h}$. В этом случае решение искомого дифференциального уравнения выражается через синусоидальную бегущую волну, $\Psi = e^{i(kx - \omega t)}$

2. Соотношение энергий $E = \hbar\omega = K + U = \frac{p^2}{2m} + U = \frac{h^2}{2m\lambda^2} + U$.

Т.к. $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, то $(\frac{h}{2\pi})^2 (\frac{2\pi}{\lambda})^2 = \hbar^2 k^2$, потому получаем

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U. \quad (3.18)$$

Т.е. искомое уравнение должно согласовываться с (3.18).

3. Уравнение должно быть линейно по Ψ , т.е. $\sim \Psi^1$, иными словами оно не может содержать $\Psi^0, \Psi^2, \Psi^3, \dots$. Поскольку (3.18) содержит ω^1 и k^2 , то уравнение должно содержать первую производную по t и вторую производную по x (т.к. $\Psi \sim (kx - \omega t)$), а также член с U . Учитывая вышеизложенное получаем искомую форму уравнения

$$\alpha \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = \beta \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3.19)$$

Для $\Psi = \cos(kx - \omega t) + \gamma \sin(kx - \omega t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= -k \sin(kx - \omega t) + k\gamma \cos(kx - \omega t), \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -k^2 \cos(kx - \omega t) - k^2 \gamma \sin(kx - \omega t), \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \omega \sin(kx - \omega t) - \gamma \omega \cos(kx - \omega t). \end{aligned}$$

Подставим эти выражения в (3.19):

$$\begin{aligned} &- \alpha k^2 \cos(kx - \omega t) - \alpha k^2 \gamma \sin(kx - \omega t) + V_0 \cos(kx - \omega t) + \\ &+ V_0 \gamma \sin(kx - \omega t) = \beta \omega \sin(kx - \omega t) - \beta \omega \gamma \cos(kx - \omega t) + \\ &+ [-\alpha k^2 + V_0 + \beta \omega \gamma] \cos(kx - \omega t) + \\ &+ [-\alpha k^2 \gamma + V_0 \gamma - \beta \omega] \sin(kx - \omega t) = 0 \quad (3.20) \end{aligned}$$

Чтобы это уравнение удовлетворяло всем возможным комбинациям независимых параметров x и t , необходимо, чтобы коэффициенты

перед \cos и \sin равнялись нулю:

$$\begin{cases} -\alpha k^2 + V_0 = -\beta\omega\gamma, & (*) \\ -\alpha k^2 + V_0 = \frac{\beta\omega}{\gamma} & (**) \end{cases}$$

Вычитая (**), из (*), получаем $\beta\omega(\gamma + \frac{1}{\gamma}) = 0 \rightarrow \gamma = -\frac{1}{\gamma} \rightarrow \gamma^2 = -1 \rightarrow \gamma = \pm\sqrt{-1} \rightarrow \gamma = \pm i$. Подставим в (*):

$$-\alpha k^2 + V_0 = \pm i\beta\omega. \quad (3.21)$$

Сравнивая с (3.18), получаем $\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m}$, $\beta = \pm i\hbar$, подставим в (**):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (3.22)$$

или

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3.23)$$

Нестационарное уравнение Шредингера (3.23) показывает движение электрона под действием потенциальных сил.

3.6 Электрон в атоме, как частица в потенциальной яме

Потенциал протона-электрона $U_e = -k_e \frac{e^2}{r}$ создает потенциальную яму, или колодец. Электрон - частица попавшая в эту потенциальную яму (рис. 3.1).

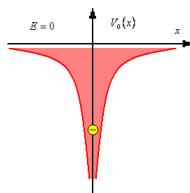


Рис. 3.1: Потенциальная яма атома водорода

Упростим задачу нахождения волновой функции электрона, предположив границы потенциальной ямы не гиперболическими, а вертикальными (рис. 3.2).

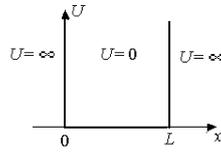


Рис. 3.2: Потенциальная яма атома водорода(упрощенный вариант).

$$U = \begin{cases} \infty; & L \leq x, x \geq 0 \\ 0; & x \in (0, L) \end{cases} \quad (3.24)$$

Электрон может существовать в атоме только внутри потенциальной ямы протона. Поскольку электрон не может преодолеть бесконечно высокие стенки ямы, предполагается, что электрон движется с постоянной скоростью, т.е. имеет постоянную кинетическую энергию. В силу этого, и потенциальная энергия также является постоянной.

Алгоритм нахождения волновой функции электрона в яме:

1. Поскольку стенки бесконечно высоки, электрон не может выйти за пределы потенциальной ямы, $P(x < 0, x > L) = 0 \rightarrow |\Psi(x)|^2 = 0 \rightarrow \Psi(x) = 0, x < 0, x > L$, а в яме могут существовать только волновые функции, удовлетворяющие граничным условиям. $\Psi(x = 0) = 0, \Psi(x = L) = 0$, т.к. стенки расположены в точках $x = 0, x = L$, а они бесконечно велики.
2. Внутри ямы потенциальная энергия равна константе, и не зависит от координаты, поэтому её можно выбрать равной нулю. Следовательно стационарное уравнение Шредингера для электрона внутри ямы будет иметь вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (3.25)$$

Полная энергия внутри ямы: $E_{tot}(0 < x < L) = K + U = K = \frac{p^2}{2m}$, тогда из (3.25) получаем:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \Psi \rightarrow \frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0. \quad (3.26)$$

Это каноническое уравнение гармонического осциллятора, здесь $k = \sqrt{\frac{2mp^2}{\hbar^2 2m}} = \frac{p}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} 2\pi$. Используя уравнение де Бройля, $\lambda = \frac{h}{p}$, получаем, что $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, k - волновой вектор импульса.

3. Решение канонического уравнения (3.26) методом характеристических функций.

Пусть $\Psi = Ce^{\lambda x}$, найдём вторую производную Ψ и подставим в уравнение (3.26):

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = C\lambda^2 e^{\lambda x}$$

$$\lambda^2 Ce^{\lambda x} + k^2 Ce^{\lambda x} = 0 \rightarrow \lambda^2 + k^2 = 0 \rightarrow \lambda = \pm ik \quad (3.27)$$

Таким образом имеем два частных решения $\lambda_1 = ik, \lambda_2 = -ik$, общее решение:

$$\Psi(x) = C_1 e^{-ikx} + C_2 e^{ikx}. \quad (3.28)$$

Используем формулу Эйлера $e^{ikx} = \cos(kx) + i \sin(kx)$, $e^{-ikx} = \cos(-kx) + i \sin(-kx) = \cos(kx) - i \sin(kx)$, получаем

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= C_1 \cos(kx) + C_1 i \sin(kx) + C_2 \cos(kx) - C_2 i \sin(kx) = \\ &= (C_1 + C_2) \cos(kx) + i(C_1 - C_2) \sin(kx) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Выберем $C_1 = C_2 = \frac{1}{2}$, тогда $\Psi_1 = \cos(kx)$.

Теперь выберем $C_1 = \frac{i}{2}, C_2 = -\frac{i}{2}$, тогда $\Psi_2 = \sin(kx)$.

Тогда общее решение запишем в виде

$$\Psi = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (3.30)$$

4. Используем граничные условия:

На левой границе ямы $x = 0, \Psi(x) = 0$, откуда $B = 0$. Значит $\Psi = A \sin(kx)$.

На правой границе $x = L, \Psi(x) = 0$, т.е. $\Psi(L) = A \sin(kL) = 0$, это уравнение может быть удовлетворено выбором $A = 0$, но это означало бы, что $\Psi(x) = 0$ повсюду в яме, что, в свою очередь, противоречит наличию электрона в яме. Следовательно $\sin(kL) = 0$, в решении этого уравнения заключен ключ к разгадке квантования:

$$k = \frac{n\pi}{L}, \text{ где } n \in Z, \quad (3.31)$$

здесь k - волновой вектор электрона, т.е. электрон в атоме может принимать только следующие значения волнового вектора $\frac{\pi}{\lambda}, \frac{2\pi}{\lambda}, \dots$

Теперь выразим λ :

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n \in N, \quad (3.32)$$

это значит, что дебройлевская длина волны электрона может принимать значения $2L, L, \frac{2L}{3}, \dots$, это выражение $\lambda = \frac{2L}{n}$, определяет длины стоячих волн на струне, что позволяет выдвинуть гипотезу, что волна электрона в атоме - есть стоячая волна.

Условия (3.31), (3.32) представляют собой условия квантованности волнового вектора(импульса), и длины стоячей волны электрона в атоме. Эта квантованность (дискретность значений), есть следствие ограниченности движения электрона в атоме(т.е. граничных условий наложенных на его движение в потенциальной яме), каждая из разрешенных длин волн соответствует разрешенному квантовому состоянию электрона, где n - главное квантовое число.

Вспомним формулу

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.33)$$

выражая, энергию, получаем

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2(2\pi)^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}. \quad (3.34)$$

Обозначим $E_{\text{осн}} = \frac{h^2}{8mL^2}$, тогда $E_n = n^2 E_{\text{осн}}$.

Собирая всё вышеизложенное:

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right) \quad (3.35)$$

5. Нормализация:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx = \\ &= \frac{A^2}{2} \int_0^L \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi n x}{L}\right)\right] dx = \frac{A^2}{2} \left[\int_0^L dx - \int_0^L \cos\left(\frac{2\pi n x}{L}\right) dx \right] = \\ &= \frac{A^2}{2} \left[L - \frac{L}{2\pi n} \int_0^L \cos\left(\frac{2\pi n x}{L}\right) d\left(\frac{\sin x}{L}\right) \right] = \\ &= \frac{A^2}{2} \left[L - \frac{L}{2\pi n} \sin\left(\frac{2\pi n x}{L}\right) \Big|_0^L \right] = \frac{A^2}{2} L \quad (3.36) \end{aligned}$$

С другой стороны, из условия нормировки волновой функции $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = 1$, получаем:

$$\frac{A^2 L}{2} = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (3.37)$$

Подставляем в (3.35), и получаем:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right). \quad (3.38)$$

6. Рассмотрим формулу (3.38) для различных значений n :

(a) $n = 0$: неразрешенный уровень, не имеет физического смысла, поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \sin(0) dx = 0 \neq 1;$$

(b) $n = 1$:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\pi \frac{x}{L}\right);$$

(c) $n = 2$:

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(2\pi \frac{x}{L}\right);$$

(d) $n = 3$:

$$\Psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(3\pi \frac{x}{L}\right).$$

Функции Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 соответствуют стоячим волнам, на рис.3.3 приведены их графики.

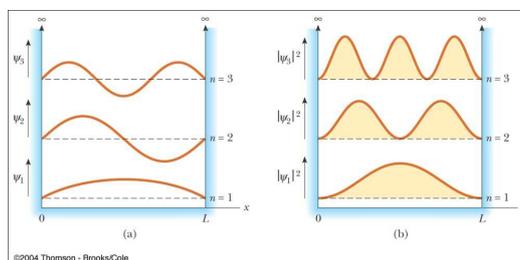


Рис. 3.3: Графики функций Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 .

Глава 4

Вторичное квантование

4.1 Пространство волновых функций как Гильбертово пространство

Вспомним, что волновые функции Шредингера Ψ (моделирующие электрон и удовлетворяющие уравнению Шредингера (3.16)) - непрерывные комплекснозначные функции от действительных переменных. Из линейной алгебры известно, что множество функций $\Psi(x)$ одинакового аргумента (а именно такими являются волновые функции Шредингера) образуют **линейное векторное пространство**, где функции $\Psi(x)$ - векторы этого пространства (а, точнее, одномерные подпространства - оси - этого пространства). Введя норму волновой функции через положительно определенное скалярное произведение и постулировав конечность этой нормы, британский физик Поль Дирак “подогнал” пространство волновых функций Шредингера под *Гильбертово пространство*.

Гильбертово пространство (H или L^2), используемое в квантовой механике, является обобщением евклидова пространства и, по существу, есть аналог фазового пространства классической физики. Оно названо в честь немецкого математика XIX-XX веков Давида Гильберта. Гильбертово пространство – бесконечно-мерное пространство векторов с конечной нормой (длиной), соответствующее множеству квадратично-интегрируемых функций f .

Для выделения векторных свойств волновых функций Шредингера Дирак предложил в их обозначении использовать скобки (бра и кет, что вместе означает “скобки”, англ. bracket), и сопоставил волновой функции Шредингера так называемый *кет-вектор*:

$$\Psi_A(x) \leftrightarrow |A\rangle \text{ - кет-вектор} \quad (4.1)$$

Символ A - индекс функции. Символ x - совокупность действительных переменных (называется индексом представления, т.к. по этой переменной и раскрывается вектор).

Каждому состоянию квантовой частицы (например, электрона) соответствует прямая линия (координатная ось) в Гильбертовом пространстве. Таких состояний для квантовой частицы в природе - бесконечное число (с учетом бесконечного числа положений частицы), следовательно, и кет-векторов (а, точнее, независимых осей, соответствующих “измерениям” Гильбертова пространства), описывающих эти состояния - также бесконечное число.

Численно, обычный вектор задаётся через его координаты (в выбранном базисе), которые записываются в виде столбца:

$$\vec{a} = a_x \vec{i} + a_y \vec{j} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Аналогично, кет-вектор некоторого состояния A квантовой частицы, соответствующий волновой функции $\Psi_A(x)$, представляется в виде бесконечного столбца из значений функций $\Psi_A(x)$ в каждой ‘точке’ x :

$$|A\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} \Psi_A(x) \\ \vdots \\ \Psi_A(x) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

Таким образом, роль координат кет-вектора $|A\rangle$ играют **все** возможные значения функции $\Psi_A(x)$.

Подмножество кет-векторов из пространства размерности n кет-векторов представляет подпространство кет-векторов с числом измерений не превышающим n .

4.2 Оператор эрмитова сопряжения

Оператор эрмитова сопряжения (название дано в честь французского математика XIX века Шарля Эрмита), \dagger (“крест”), соответствует двум последовательно примененным операциям: транспонированию и комплексному сопряжению. Операция эрмитова сопряжения над некоторым оператором дает новый оператор, эрмитово-сопряженный данному. Пример эрмитово-сопряженных операторов - операторы Бозе, a , a^\dagger , подчиняющиеся следующему коммутаторному соотношению: $[a, a^\dagger] = 1$ (эти операторы понадобятся нам при введении формализма функций Грина).

Легче всего понять действие эрмитова сопряжения на кет-вектора, введенные в предыдущем разделе. Вектор, эрмитово-сопряженный кет-вектору $|A\rangle$ (он называется "бра-вектор" и обозначается $\langle A|$) получается из кет-вектора путем его транспонирования и комплексного сопряжения:

$$\langle A| = |A\rangle^\dagger \equiv (|A\rangle^T)^* \quad (4.4)$$

Следовательно, если $|A\rangle$, согласно (4.3), является вектор-столбцом, то $\langle A|$ - вектор-строка, чьи координаты являются числами, комплексно-сопряженными соответствующим координатам кет-вектора $|A\rangle$:

$$\langle A| \leftrightarrow (\dots \Psi_A^*(x) \dots) \quad (4.5)$$

Скалярное произведение кет- и бра-векторов соответствует интегралу по соответствующим волновым функциями Шредингера:

$$\langle A|A\rangle = \int \phi_A^* \phi_A \langle x|x\rangle dx \quad (4.6)$$

4.3 Оператор Бозе и вторичное квантование

Рассмотрим квантовый осцилятор.

$$H = K + U, \quad (4.7)$$

где

$$K = \frac{mv^2}{2} = \{p = mv\} = \frac{p^2}{2m}, \quad (4.8)$$

$$U = \frac{kx^2}{2} = \left\{ \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \rightarrow k = m\omega^2 \right\} = \frac{m\omega^2 k^2}{2}. \quad (4.9)$$

Из формул (4.8),(4.9) получаем:

$$H = K + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 k^2}{2}. \quad (4.10)$$

Перейдем к квантовому осцилятору, путем первичного квантования, т.е. заменой x на \hat{x} , p на $\hat{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \frac{d}{dx}$, получаем:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{k}^2}{2}, \quad (4.11)$$

причем x и p связаны коммутаторными соотношениями

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar. \quad (4.12)$$

Проведем вторичное квантование. Введем новые операторы координаты и импульса

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}, \quad \hat{P} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\hat{Q}, \quad \hat{p} = \sqrt{m\hbar\omega}\hat{P}. \quad (4.13)$$

Получаем:

$$\hat{H} = \frac{m\hbar\omega}{2m}\hat{P}^2 + \frac{m\omega^2\hbar}{2m\omega}\hat{Q}^2 = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{P}^2 + \hat{Q}^2), \quad (4.14)$$

\hat{Q} и \hat{P} связаны коммутаторным соотношением:

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i.$$

Введем эрмитово-сопряженные операторы Бозе:

$$\hat{a} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{Q} + i\hat{P}), \quad (4.15)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{Q} - i\hat{P}), \quad (4.16)$$

которые являются сутью вторичного квантования, т.е. квантования полей. Операторы Бозе связаны коммутаторным соотношением:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (4.17)$$

Также введём оператор числа частиц:

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}. \quad (4.18)$$

Выразим координаты и импульс через оператор Бозе:

$$\hat{a} + \hat{a}^\dagger = \sqrt{2}\hat{Q} \implies \hat{Q} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}}, \quad (4.19)$$

$$\hat{a} - \hat{a}^\dagger = \frac{\sqrt{2}}{2}2i\hat{P} \implies \hat{P} = \frac{i(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)}{\sqrt{2}}, \quad (4.20)$$

тогда

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{i^2}{2}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})^2 + (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \right] =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{4} [-(\hat{a}^\dagger)^2 + 2\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}^2 + \hat{a}^2 + 2\hat{a}\hat{a}^\dagger + (\hat{a}^\dagger)^2]$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} [\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger] = \frac{\hbar\omega}{2} [\hat{N} + \hat{N} + 1] = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}). \quad (4.21)$$

Рассмотрим формулу (4.21) при различных значениях N :

- $N = 0 \implies H = \frac{1}{2}\hbar\omega,$
- $N = 1 \implies H = \frac{3}{2}\hbar\omega,$
- ...,
- тогда гамильтониан системы квантовых осцилляторов в \hat{N} представлении (в базисе собственных векторов оператора \hat{N}) имеет следующий вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Через операторы Бозе (оператор рождения \hat{a}^\dagger , оператор уничтожения \hat{a}) вводится одна из фундаментальнейших сущностей, использующихся в задачах наноэлектроники - функция Грина (электронный пропагатор)

$$G(x, t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{T} \{ \hat{a}_H, \hat{a}_H^\dagger \} \rangle, \quad (4.22)$$

где $\langle \cdot \rangle$ обозначает усреднение, \hat{T} - оператор временной упорядоченности, $\hat{a}_H, \hat{a}_H^\dagger$ - операторы Бозе в Гейзенберговском представлении. Подробно мы поговорим о функции Грина в следующем разделе.

Глава 5

Квантовая теория многих тел

5.1 Суть задачи многих тел

Существует две основных составляющих задачи многих тел (ЗМТ):

- 1) много тел;
- 2) взаимодействие между ними.

Предположим, что тела не взаимодействуют; значит каждое тело действует независимо от других. Следовательно можно исследовать поведение каждого отдельно взятого тела. Получается, в отсутствии взаимодействия одна задача многих тел сводится ко многим одночастичным задачам.



Рис. 5.1: Различие системы невзаимодействующих (А) от взаимодействующих (В) тел

ЗМТ определяется как *изучение эффектов взаимодействия между телами на поведение системы многих тел.*

Любая реальная система состоит из взаимодействующих частиц:

- 1) нуклоны в ядре
- 2) электроны в атоме
- 3) атомы в молекуле
- 4) атомы в кристалле
- 5) электроны в металле

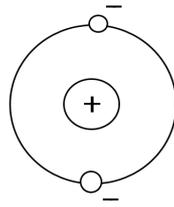


Рис. 5.2: Электроны в атоме

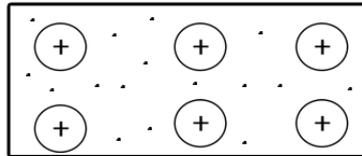


Рис. 5.3: Электроны в металле

ЗМТ не является предметом физики твердых тел, но есть общий метод, применимый ко всем много-частичным системам.

Ранний метод решения много-частичной задачи - метод канонических преобразований (преобразование уравнений системы тел в новый базис координат, в котором член отвечающий за взаимодействие, становится пренебрежимо мал). Но отсутствие систематического подхода к задаче многих тел не давало развиваться ЗМТ до конца 1950-х.

В 1956-7 годах была показана применимость методов квантовой теории поля (QFT) к ЗМТ. Начиная с этого времени, самые фундаментальные исследования природы материи базировались на QFT. Из этих исследований возникла новая простая картина материи, в которой взаимодействующие реальные тела описываются, как почти не взаимодействующие (фиктивные) тела ("квази-частицы", сравните с "невещественными частицами" Григория Нисского) и "коллективные возбуждения" (например, фононы в кристалле).

Тайна природы: системы многих тел часто ведут себя как будто тела в них почти не взаимодействуют.

Разгадка: "тела которые на самом деле взаимодействуют, не реальные, а фиктивные; значит, система ведет себя так, будто она составлена из слабо взаимодействующих (или невзаимодействующих) фиктивных тел.

Пример невзаимодействующих фиктивных тел - простой осциллятор (масса на пружинке), поскольку он может быть представлен состоящим

из двух фиктивных невзаимодействующих тел: центра масс (массой $m_1 + m_2$) и приведенной массы $\frac{(m_1+m_2)}{m_1 m_2}$.

5.2 Квази-частица

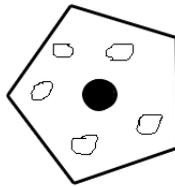


Рис. 5.4: Квази-частица

При движении частицы через пространство, заполненное подобными ей электрически заряженными частицами, она отталкивает и притягивает их, и, как следствие, оказывается окруженной неким облаком частиц.

Реальная частица + облако окружающих её частиц = (виртуальная/квази-частица)

Это облако экранирует реальную частицу от взаимодействия с другими частицами, следствием чего является слабое взаимодействие частиц друг с другом. Масса квази-частицы отлична от реальной (так называемая "эффективная масса"). Квази-частица, находящаяся в возбужденном состоянии, называется "элементарным возбуждением".

Пример. В квантовой электродинамике реальный ("голый электрон"), взаимодействующий с полем электромагнитного излучения (фотонами), "одевается" в "облако" виртуальных фотонов и становится квази-частицей - "одетым" или "физическим" электроном.

QFT определяет квазичастицу следующим образом:

"Голая" частица + "облако" других частиц = "одетая" (физическая) частица

Подобно этому и взаимодействие между реальными частицами - "голое" взаимодействие, а слабое взаимодействие между квазичастицами - "эффективное" или "одетое".



Рис. 5.5:

При введении электрона в систему электронов, находящихся в ЭМ поле, он приобретает облако виртуальных фотонов и становится квазичастицей с импульсом \vec{p} . Этот импульс не сохраняется вечно, но изменяется при столкновении с другими квази-электронами. Значит, квазичастица обладает временем жизни τ_p (время на протяжении которого она сохраняет импульс). Для применимости концепции квази-частиц, τ_p должно быть достаточно большим. В силу наличия "одежды" из виртуальных фотонов, масса квази - электрона отлична от массы "голого" электрона. Квазичастица обладает эффективной массой, и её энергия подчиняется новому дисперсионному закону $\epsilon'_{\text{квази}} = \frac{p^2}{2m_{\text{эфф}}^*}$ где

$$\epsilon_{\text{квази}} - \epsilon_{\text{голая}} = \epsilon_{\text{собств}}$$

Голая частица взаимодействует с системой, собирая вокруг себя облако, и это облако действует обратно на частицу, изменяя ее импульс, а, следовательно, изменяя ее собственную энергию, т.е. частица сама изменяет свою собственную энергию (отсюда и происходит термин "self-energy").

5.3 Квази-электрон в электронном газе

Электронный газ - большое количество электронов, взаимодействующих посредством электростатической силы Кулона. Также имеется однородный положительный заряд, распределенный в пространстве (например, ионы кристалла). В основном состоянии системы (состоянии минимальной энергии) электроны распределены однородно. Введем в систему дополнительный электрон. Вследствие отталкивающего кулоновского взаимодействия между электронами, этот электрон отталкивает другие электроны от себя, так что появляется "пустое пространство" вокруг него. Это "пустое пространство" имеет положительный заряд, поскольку в нем нет электронов, но есть ионы кристалла с положительным зарядом. Это пустое пространство соответствует дыркам (отсутствию электронов) в однородном распределении отрицательного заряда. Дырки и смещенные со своих мест электроны постоянно уничтожаются

путем взаимодействия с нашим электроном других электронов, что приводит к появлению новых дырок и смещенных электронов.

5.4 Пропагаторы как помощники в решении задачи многих тел

Пропагаторы (функции Грина) пришли из квантовой теории поля. Пропагаторы ("распространители") вводятся в теорию многих тел для нахождения свойств фиктивных частиц (квазичастиц и коллективных возбуждений).

Самый простой способ вычисления пропагатора - разложение его в бесконечный ряд и приближительное его вычисление. Это делается с помощью диаграмм Фейнмана.

Рассмотрим это на примере движения электрона в кристалле. Вероятность электрона, взаимодействуя по сути с ионами (точнее речь идет об амплитуде вероятности, тождественно равной модулю волновой функции электрона, $|\psi|$) попасть из точки 1 в точку 2, равна сумме вероятностей всевозможных путей, по которым он сам может попасть из 1 в 2.

Возможные пути электрона:

1) свободное (без столкновений) перемещение из 1 в 2. Вероятность $P_0(2, 1)$

2) свободное распространение из 1 до иона A, затем столкновение с A ($P(A)$) и затем свободное перемещение из A в 2. Вероятность случиться этим трем событиям равна: $P_0(A, 1) \times P(A) \times P(2, A)$

Таких путей распространения электрона бесконечно много, следовательно, полная вероятность (точнее, амплитуда вероятности) распространения электрона из точки 1 в точку 2 есть бесконечный ряд:

$$P(2, 1) = P_0(2, 1) + P_0(A, 1)P(A)P_0(2, A) + P_0(B, 1)P(B)P_0(2, B) + \dots \\ + P_0(A, 1)P(A)P_0(B, A)P(B)P_0(2, B) + \dots \quad (5.1)$$

Это пример "ряда возмущений" поскольку каждое взаимодействие с ионом "возмущает" свободное распространение электрона.

Заменим каждый член ряда диаграммами (см. табл. 1.1) Тогда ряд 5.1 представится в виде (рис. 5.6):

Полезность этой диаграммы состоит в том, что она обнаруживает физический смысл ряда 5.1, показывая все возможные последовательности

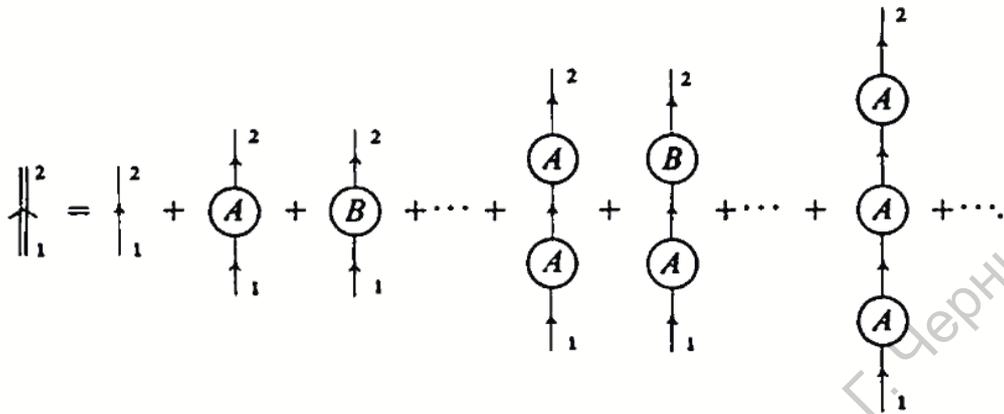


Рис. 5.6: Диаграммное представление ряда (5.1)

Вер - ть	Картинка	Смысл
$P(2, 1)$		Вероятность распространения из 1 в 2
$P_0(s, r)$		Вероятность свободного распространения из 1 в 2
$P(X)$		Вероятность столкновения с ионом X

Рис. 5.7: Диаграммы для электронного пропатора

взаимодействий электрона с ионами, которые он встречает на своем пути из 1 в 2.

Ряд ?? может быть рассчитан приблизительно, путем выбора самых важных типов членов и суммирования только по ним (так называемое частичное суммирование). Предположим, что ион А - самый большой из ионов, а все остальные ионы - пренебрежимо малы по сравнению с

ним. Тогда вероятность столкновения электрона с ионом А будет намного больше, чем вероятность столкновения электрона с другими ионами, и диаграммный ряд (рис. 5.7) будет аппроксимирован суммой только по повторяющимся взаимодействиям с ионом А: (рис. 5.8)

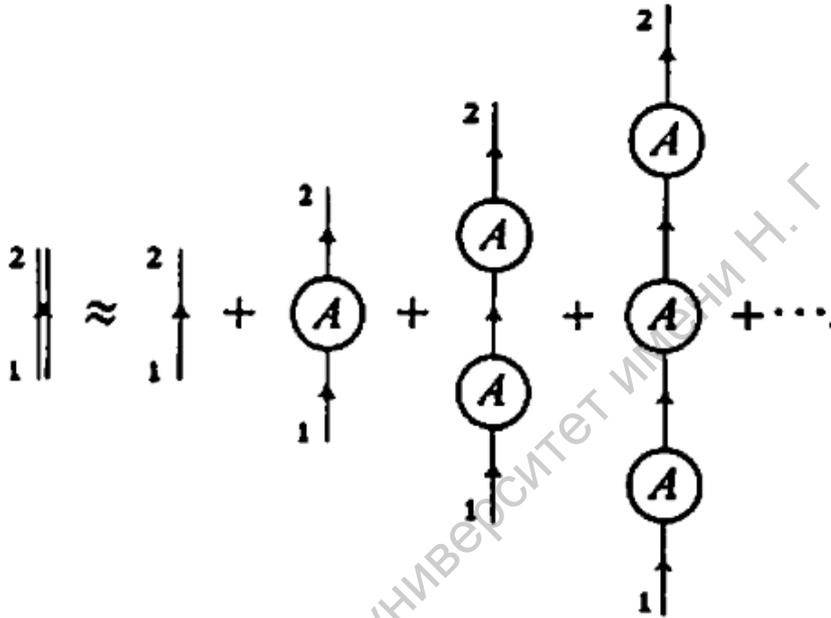


Рис. 5.8: Взаимодействия с ионом А

(Рис. 5.8) соответствует следующему приближению для вероятности.

$$\begin{aligned}
 P(2, 1) \approx & P_0(2, 1) + P_0(A, 1)P(A)P_0(2, A) + \\
 & + P_0(A, 1)P(A)P_0(A, A)P(A)P_0(2, A) + \dots
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Обозначив $P_0(2, 1) = P_0(2, A) = P_0(A, 1) = P_0(A, A) = c$, получим:

$$\begin{aligned}
 P(2, 1) &= c + c^2P(A) + c^3P^2(A) + \dots \\
 &= c\{1 + cP(A) + [cP(A)]^2 + [cP(A)]^3 + \dots\}
 \end{aligned}$$

$$P(2, 1) = c \times \left(\frac{1}{1 - cP(A)} \right) = \frac{1}{c^{-1} - P(A)} \quad (1.3)$$

что и является электронным пропагатором для нашей задачи. То же самое вычисление может быть записано в диаграммном виде:

The diagram shows the following steps:

- A double vertical line on the left is equated to a single vertical line multiplied by a large curly bracket containing a series of terms: $1 +$ (a vertical line with an upward arrow and a circle labeled 'A' below it), $+$ (two vertical lines with upward arrows and a circle labeled 'A' below each), $+$ (three vertical lines with upward arrows and a circle labeled 'A' below each), and $+\dots$.
- This is then equated to a vertical line with an upward arrow multiplied by a fraction: the numerator is a vertical line with an upward arrow, and the denominator is $1 -$ (a vertical line with an upward arrow and a circle labeled 'A' below it).
- The final result is shown as a vertical line with an upward arrow, a superscript -1 next to it, and a circle labeled 'A' below it.

Рис. 5.9: Вычисление вероятности с помощью диаграмм Фейнмана.

5.5 Электронный пропагатор для систем многих взаимодействующих частиц.

Рассмотрим, как одно-частичный пропагатор может быть рассчитан в системе с большим количеством взаимодействующих частиц. Сумма вероятностных амплитуд для всех различных путей, для частицы прошедшей через всю систему от r_1, t_1 до r_2, t_2 . Вначале мы имеем простой пропагатор, без взаимодействия.

Затем, после двух взаимодействий получаем пропагатор 2-го порядка (рис. 5.10). На нем изображен не реальный физический процесс, а виртуальный (квази - физический). В нем не соблюдается закон сохранения энергии (система не замкнутая). Это может привести к нарушению принципа Паули. Описание термином второго порядка, при возмущении ????

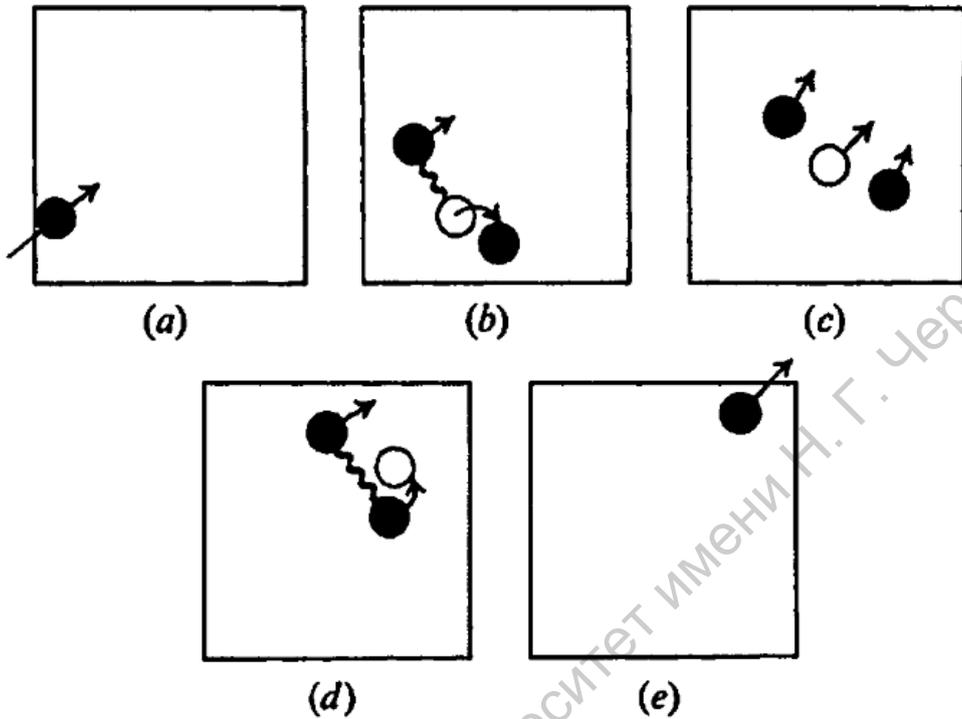


Рис. 5.10: Процесс распространения электрона 2-го порядка. b - вошедший электрон взаимодействует с электроном системы, делая его свободным, образует "дырку". c - электронно - дырочная пара. d - взаимодействие нашего электрона со свободным электроном, возвращение его в "дырку".



Рис. 5.11: Взаимодействие электронов по средствам виртуального фотона (исчезающего после окончания взаимодействия незамеченно).

Дырка изображается как частица движущаяся назад во времени (рис. 5.11).

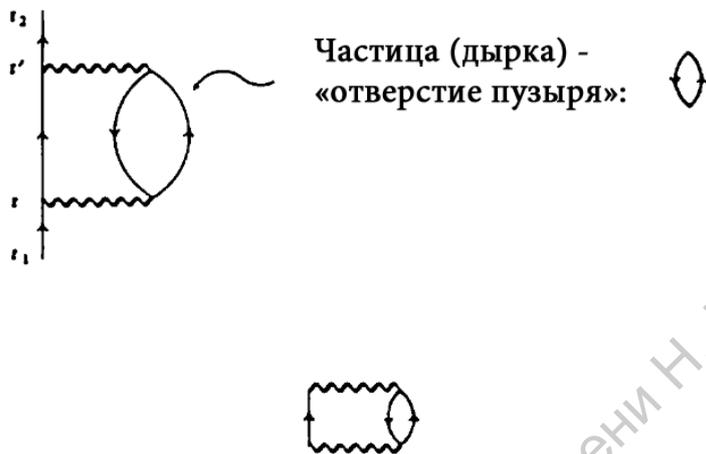


Рис. 5.12:

Частица взаимодействующая сама с собой, дырка посередине. ??????

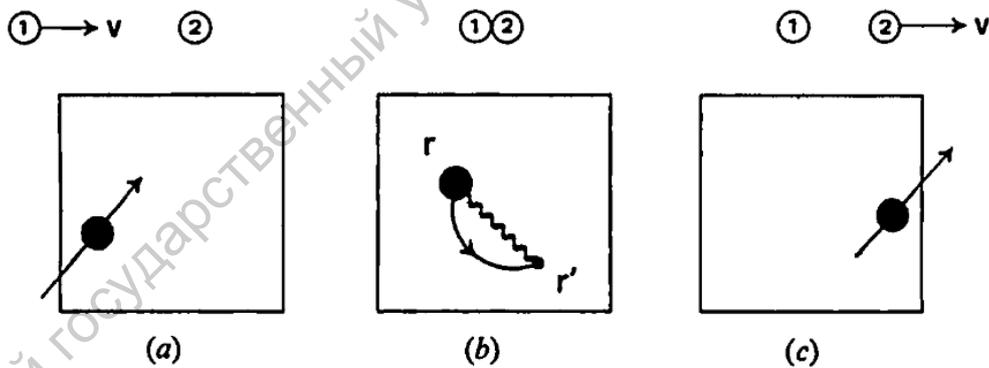


Рис. 5.13:

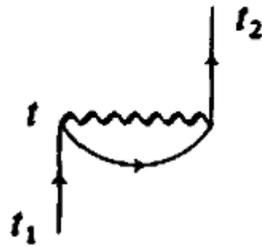


Рис. 5.14:

Вошедший в систему электрон взаимодействует с электроном системы и меняется с ним местами (??).

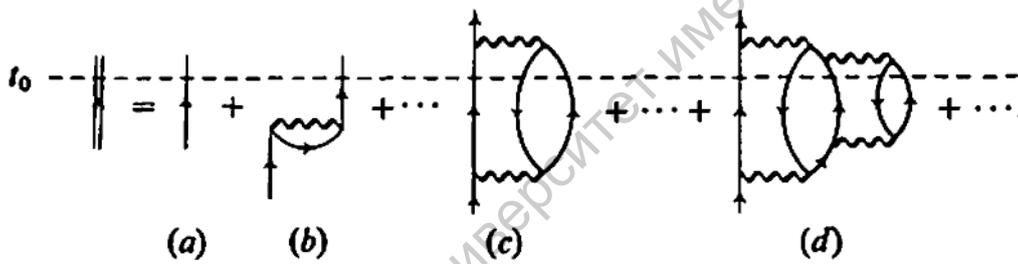


Рис. 5.15:

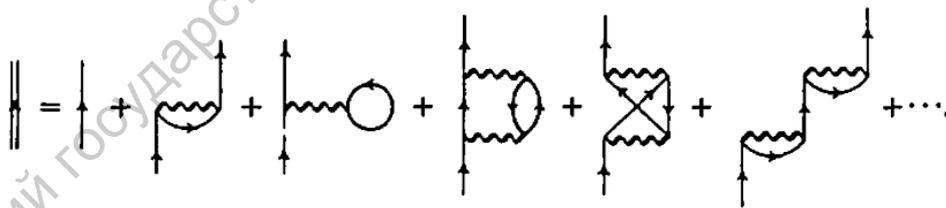


Рис. 5.16:

Диаграмма Фейнмана обнаруживает содержание постоянно изменяющегося облака электронов (дырки), окружающего "голую частицу т.е. физический смысл квази - частицы.

$$\begin{aligned}
 \parallel &\approx \uparrow + \uparrow \text{ (with one loop) } + \uparrow \text{ (with two loops) } + \uparrow \text{ (with three loops) } + \dots \\
 &= \uparrow \times \left[1 + \uparrow \text{ (with one loop) } + \uparrow \text{ (with two loops) }^2 + \uparrow \text{ (with three loops) }^3 + \dots \right] \\
 &= \uparrow / \left[1 - \uparrow \text{ (with one loop) } \right] = \left[\uparrow^{-1} - \uparrow \text{ (with one loop) } \right]^{-1} .
 \end{aligned}$$

Рис. 5.17:

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

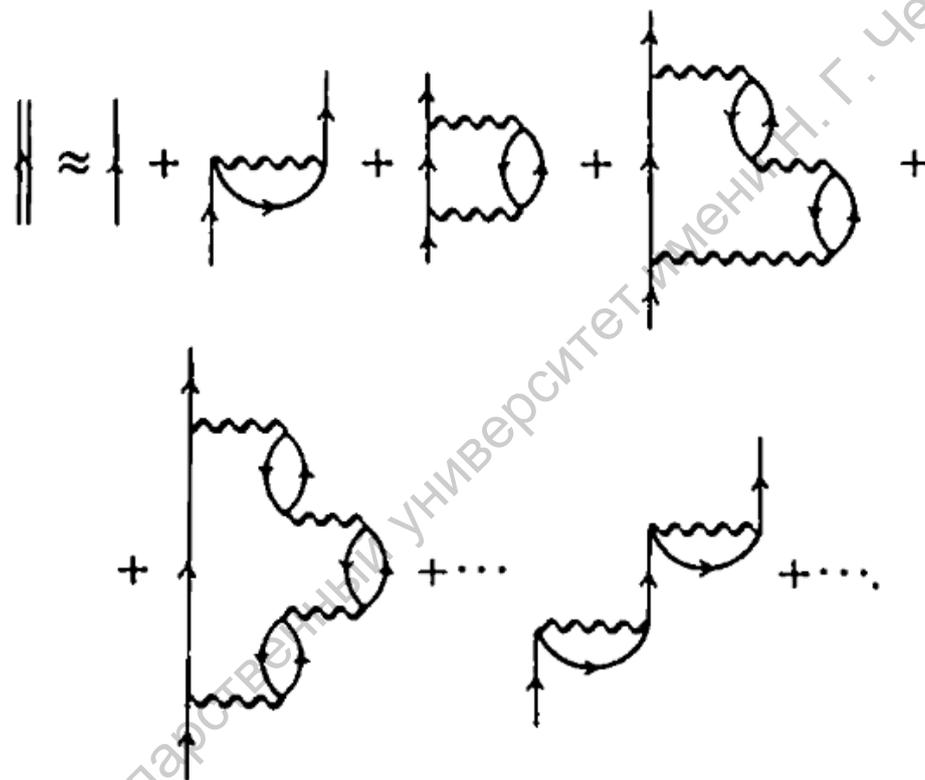


Рис. 5.18:

Глава 6

Функция Грина в фермионных системах

Пропагаторы (функции Грина), рассмотренные в предыдущей главе, приобрели популярность в многочастичной теории фермионных систем. Отбрасывание несвязных членов в рядах теории возмущений и масштабе разных систем приводит к концепции пропагатора, который тождественно равен функции Грина двойного времени $G(t, t')$.

Как помните, электронный пропагатор описывается в терминах операторов поля (операторов Бозе) и зависит только от двух пространственных и двух спиновых координат, а также от параметра времени или энергии.

Мы определим функции Грина для свободной частицы и частицы в поле, а также введем величины, с которыми больше всего придется иметь дело в нанoeлектронике - одночастичная и двухчастичная функции Грина в системе N частиц, которые позволяют находить волновую функцию системы в произвольный момент времени через ее начальное значение. Эти функции представляют собой частный случай n -частичной функции Грина ($n \geq N$), когда начальное и конечное состояния представляют одну (две) частицу, добавленную к системе из N частиц, и дают возможность описать поведение одной (двух) частицы, добавленной к системе. Одночастичная и двухчастичная функции Грина позволяют находить средние значения различных физических величин и вероятности переходов.

Функция Грина может быть разложена по степеням взаимодействия (так называемое разложение Лемана), при котором вводятся точные одночастичные функции Грина. Одночастичная функция Грина связана с амплитудой рассеяния в так называемом уравнении Дайсона, которое находит широкое применение в нанoeлектронике. Функция Грина определяется из уравнения Дайсона в различных приближениях.

6.1 Интуитивное понимание функции Грина

В принципе, функцию Грина можно понимать как отклик системы на некоторое возбуждение. Пусть отклик R системы связан с ее возбуждением S с помощью дифференциального оператора \hat{D} : $\hat{D}R = S$, так, что

$$R = \hat{D}^{-1} = GS, G \equiv \hat{D}^{-1} - \text{Функция Грина}$$

Предположим система описывается волновой функцией ψ , подчиняющейся уравнению Шредингера $E\psi = [\hat{H}\psi + S]$, преобразуемого в $[E - \hat{H}]\psi = S$, где ψ - волновая функция как отклик системы на возбуждение S из-за падения волны извне на систему. Это уравнение Шредингера может быть представлено через функцию Грина $G = [E - \hat{H}]^{-1}$:

$$\psi = GS$$

Вследствие возможности задания двух возможных граничных условий, существует два вида функции Грина: задержанная и продвинутая.

Рассмотрим одномерный провод с постоянным напряжением Ω_0

$$\hat{H} = \Omega_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \Omega_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow G = [E - \Omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}]^{-1}.$$

Умножая обе части уравнения на $(E - \Omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2})$, получим:

$$(E - \Omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2})G(x, x') = \delta(x - x')$$

где $\delta(x - x')$ - дельта-функция Дирака как источник возмущения, а $G(x, x')$ - квази-волновая функция в точке x как результат единичного возбуждения в точке x' .

Возбуждение в точке x' рождает 2 волны с амплитудами A^+ и A^- :

$$\begin{cases} G(x, x') = A^+ e^{ik(x-x')}, x > x'; \\ G(x, x') = A^- e^{-ik(x-x')}, x < x'; \end{cases} \quad \text{где} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E - \Omega_0)}}{\hbar} \quad (6.1)$$

Для удовлетворения системы уравнений (6.1) в точке $x = x'$:

1) функция Грина должна быть непрерывна

$$G(x, x')|_{x=x'_{справа}} = G(x, x')|_{x=x'_{слева}}$$

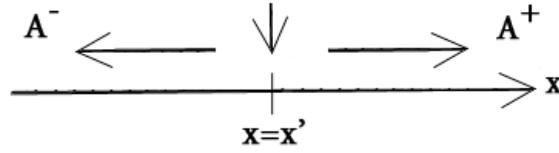


Рис. 6.1: Возбуждение прямой и обратной волн

2) ее производная должна испытывать скачок

$$\frac{\partial G(x, x')}{\partial x} \Big|_{x=x'+0} - \frac{\partial G(x, x')}{\partial x} \Big|_{x=x'-0} = \frac{2m}{\hbar^2}$$

Подставим в эти условия $G = Ae^{i(k(x-x'))}$:

$$A^+ e^0 = A^- e^0 \rightarrow A^+ = A^-$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=x'+0} = A^+ i k e^{ik(x-x')} \Big|_{x=x'+0} = A^+ i k \cdot 1$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=x'-0} = -A^- i k e^0 = \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=x'-0} = -A^- i k = -A^+ i k$$

Из условия №2 получаем:

$$i k A^+ + i k A^+ = \frac{2m}{\hbar} \rightarrow A^+ = \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{1}{\hbar} \cdot \left(\frac{m}{\hbar k}\right) (-i)$$

$$\frac{\hbar k}{m} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{m} = \left\{ \lambda = \frac{h}{p} \right\} = \frac{h}{h} \cdot \frac{p}{m} = \frac{mv}{m} = V$$

$$A^+ = \frac{i}{\hbar V},$$

где V -скорость распространения волны.

В результате получаем квазиволновую функцию (задержанную функцию Грина и продвинутую функцию Грина):

$$G^r(x, x') = -\frac{i}{\hbar V} e^{ik|x-x'|}$$

$$G^a(x, x') = +\frac{i}{\hbar V} e^{-ik|x-x'|}$$

Если физический смысл задержанной функции Грина - это исходящие волны, которые рождаются в точке возбуждения, то продвинутая функция Грина - это входящие волны, исчезающие в точке возбуждения.

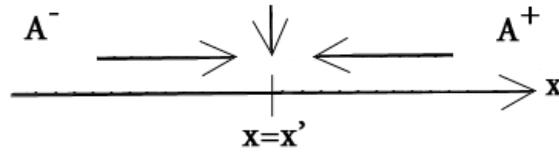


Рис. 6.2: Продвинутая функция Грина

6.2 Функция Грина одной частицы

Интуитивно поняв функцию Грина, введем ее математически строгое определение.

Как помните, в разделе (??) было выведено нестационарное уравнение Шредингера, записываемое в естественной системе единиц (где $\hbar = 1$):

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial t} - H\Phi = 0.$$

Это уравнение может быть записано в интегральной форме с помощью функции Грина G_0 :

$$\Phi(\xi, t, t') = i \int G_0(\xi, t, \xi', t') \Phi_0(\xi', t') d\xi' \Phi(\xi, t' + 0, t') = \Phi_0(\xi, t'),$$

где ξ - совокупность переменных, описывающих состояние частицы, включающих в себя координаты r и спиновую переменную s ; в этом случае интеграл по $d\xi$ означает суммирование по s и интегрирование по \mathbf{r} .

Так как в это уравнение входит G_0 только для $t > t'$, то можно положить, что для $t \leq t'$

$$G_0 = 0$$

Соотношение (6.2) вместе с этим условием можно взять за определение функции Грина G_0 .

Часто оказывается более удобным вместо уравнения Шредингера решать уравнение для функции Грина G_0 , которое мы сейчас получим, и затем находить волновую функцию из интегрального выражения (??).

Для того, чтобы функция Φ , даваемая выражением (??), удовлетворяла уравнению Шредингера, потребуем, чтобы для $t > t'$ функция G_0 по переменным ξ, t также подчинялась уравнению Шредингера

$$i \frac{\partial G_0}{\partial t} - HG_0 = 0$$

При $t = t' + 0$ равенство (6.2) должно давать $\Phi(\xi, t' + 0, t') = \Phi_0(\xi, t')$. Поэтому при $t \rightarrow t' + 0$ потребуем, чтобы G_0 удовлетворяла начальному условию

$$G_0(\xi, t' + 0; \xi', t') = -i\delta(\xi - \xi').$$

(Под $\delta(\xi - \xi')$ следует понимать $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_s s'$.)

Оба эти требования выполняются, если записать уравнение для G_0 в виде

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - H\right) G_0(\xi, t; \xi', t') = \delta(\xi - \xi')\delta(t - t') \quad (6.2)$$

Действительно, интегрируя это уравнение по бесконечно малому интервалу t , включающему t' , и пользуясь тем, что $G_0 = 0$ для $t < t'$, получаем правильное начальное условие для G_0 . Уравнение (6.2) могло бы быть взято за определение G_0 (обычное определение функции Грина в теории линейных дифференциальных уравнений).

Следует отметить, что функция $iG_0(\tau)$ представляет собой запись оператора матрицы рассеяния $S = e^{-iH\tau}\Theta(\tau)$, $\left[\Theta = \begin{cases} 1, & \text{при } \tau > 0 \\ 0, & \text{при } \tau < 0 \end{cases}\right]$ в координатном представлении. Действительно, интегральное соотношение (6.2) можно записать в виде

$$\Phi = S\Phi_0, \quad (6.3)$$

где оператор S удовлетворяет уравнению, аналогичному (6.2):

$$i\frac{\partial S}{\partial t} - HS = iI. \quad (6.4)$$

Ниже мы вернёмся к этому выражению и будем определять свойства функции Грина по свойствам оператора S .

Предположим теперь, что гамильтониан H не зависит явно от времени (зависящую от времени часть гамильтониана мы будем в дальнейшем рассматривать как внешнее поле).

Тогда можно ввести систему собственных функций φ_λ :

$$H\varphi_\lambda = \varepsilon_\lambda\varphi_\lambda$$

и перейти в уравнении (6.2) для G_0 к энергетическому представлению. Определим G_0 в энергетическом представлении соотношением

$$G_\lambda \lambda'(t, t') = \int G_0(\xi, t; \xi', t') \varphi_\lambda(\xi) \varphi_{\lambda'}^*(\xi') d\xi d\xi'.$$

Уравнение (6.2) для G_0 принимает вид

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_\lambda\right) G_{\lambda\lambda'}(t, t') = \delta_{\lambda\lambda'}\delta(t - t').$$

Так как $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, то G_0 не должна зависеть от начала отсчёта времени и поэтому G_0 – функция только от разности моментов времени $\tau = t - t'$. Обозначим фурье-образ G_0 по τ через $G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon)$:

$$G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\lambda\lambda'}(\tau) e^{i\varepsilon\tau} d\tau,$$

$$G_{\lambda\lambda'}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon) e^{i\varepsilon\tau} \frac{d\varepsilon}{2\pi}.$$

Уравнение для $G_{\lambda\lambda'}$ переходит в

$$(\varepsilon - \varepsilon_\lambda) G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

Выберем решение этого неоднородного уравнения так, чтобы $G_{\lambda\lambda'}(\tau)$ обращалась в нуль для отрицательных τ . Тогда выражение

$$G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\lambda\lambda'}(\tau) e^{i\varepsilon\tau} d\tau$$

может иметь особенности полюса только в нижней полуплоскости ε , и поэтому решение уравнения для $G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon)$ надо взять в виде

$$G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \frac{\delta_{\lambda\lambda'}}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\gamma} \equiv G_\lambda(\xi)\delta_{\lambda\lambda'},$$

где $\gamma \rightarrow +0$.

6.3 Функция Грина во внешнем поле

Во внешнем поле, когда к гамильтониану H добавляется зависящий от времени оператор $V(\xi, t)$, функция Грина \tilde{G} (обратите внимание на появление значка "тильда" над функцией Грина) удовлетворяет уравнению

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - H - V\right) \tilde{G} = \delta(\xi - \xi')\delta(t - t').$$

Запишем это уравнение в операторном виде

$$G_0^{-1}\tilde{G} - V\tilde{G} = I,$$

где G_0^{-1} определяется соотношением

$$G_0^{-1}\tilde{G}_0 = I \equiv \delta(\xi - \xi')\delta(t - t').$$

Умножая уравнение для \tilde{G} слева на G_0 , получим в операторной форме:

$$\tilde{G} = G_0 + G_0V\tilde{G}, \quad (6.5)$$

или в аналитическом виде:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\xi, t; \xi', t') &= \\ &= G_0(\xi, t; \xi', t') + \int G_0(\xi, t; \xi_1, t_1)V(\xi_1, t_1)\tilde{G}(\xi_1, t_1; \xi', t')d\xi_1dt_1. \end{aligned}$$

В дальнейшем произведение операторов понимается в этом же смысле.

Операторное уравнение для \tilde{G} позволяет легко находить любой порядок теории возмущений по V .

В первом порядке имеем

$$\tilde{G}^{(1)} = G_0VG_0,$$

во втором порядке:

$$\tilde{G}^{(2)} = G_0VG_0VG_0$$

и так далее.

Ряд теории возмущений можно иллюстрировать графически, сопоставляя операторам G_0 сплошные линии, а оператору внешнего поля V точку с пунктиром

$$G_0 \equiv \text{---},$$

$$iV \equiv \text{---} \bullet \text{---}$$

Тогда первые два члена ряда теории возмущений графически изобразятся так:

$$\tilde{G}^{(1)} = \text{---} \bullet \text{---},$$

$$\tilde{G}^{(2)} = \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---}.$$

Функция Грина \tilde{G} изображается в виде

$$\tilde{G} \equiv \text{---} = \text{---} + \text{---} \bullet \text{---},$$

где жирная линия означает

$$\text{---} = \text{---} + \text{---} \bullet \text{---} + \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} + \dots$$

– сумму всех порядков теории возмущений.

Последовательность элементов в графиках совпадает с последовательностью операторов в операторных произведениях.

Аналитический вид выражений для \tilde{G} и для членов ряда теории возмущений заметно упрощается, если перейти к энергетическому представлению по ξ, ξ' и к компонентам Фурье по t, t' . В таком представлении для величины $\tilde{G}_{\lambda\lambda'}(\varepsilon, \varepsilon')$

$$\tilde{G}_{\lambda\lambda'}(\varepsilon, \varepsilon') = \int \tilde{G}(\xi, t; \xi', t') \varphi_\lambda(\xi) \varphi_{\lambda'}^*(\xi') e^{i\varepsilon t - i\varepsilon' t'} d\xi d\xi' dt dt'$$

получаем вместо операторного уравнения (6.5)

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\lambda\lambda'}(\varepsilon, \varepsilon') &= \\ &= 2\pi \delta_{\lambda\lambda'} G_\lambda(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon') + G_\lambda(\varepsilon) \int V_{\lambda\lambda_1}(\varepsilon - \varepsilon') \tilde{G}_{\lambda_1\lambda'}(\varepsilon_1, \varepsilon') \frac{d\varepsilon_1}{2\pi}. \end{aligned}$$

По повторяющимся значкам λ_1 предполагается суммирование, $V(\omega)$ – компонента Фурье функции $V(\xi, t)$:

$$V_{\lambda\lambda'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \int d\xi V(\xi, t) \varphi_{\lambda}(\xi) \varphi_{\lambda'}^*(\xi).$$

Выражения для \tilde{G} в первом и втором порядке теории возмущений, изображаемые операторными формулами или графическими выражениями, расшифровываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\lambda\lambda'}^{(1)}(\varepsilon, \varepsilon') &= G_{\lambda}(\varepsilon) V_{\lambda\lambda'}(\varepsilon - \varepsilon') G_{\lambda'}(\varepsilon'), \\ \tilde{G}_{\lambda\lambda'}^{(2)}(\varepsilon, \varepsilon') &= G_{\lambda}(\varepsilon) \int V_{\lambda\lambda_1}(\varepsilon - \varepsilon_1) G_{\lambda_1}(\varepsilon_1) V_{\lambda_1\lambda'}(\varepsilon_1 - \varepsilon') G_{\lambda'}(\varepsilon') \frac{d\varepsilon_1}{2\pi}. \end{aligned}$$

Итак, правило расшифровки графиков или операторных формул в энергетическом представлении следующее: наружным концам соответствуют функции $G_{\lambda}(\varepsilon)$ с входными и выходными индексами; по значкам λ_1 внутренних линий нужно суммировать, а по значениям ε_1 интегрировать с весом $\frac{1}{2\pi}$.

6.4 Спектральное разложение Лемана

Для изучения аналитических свойств функций Грина используется метод, примененный впервые в квантовой электродинамике: функция Грина представляется в виде суммы матричных элементов по точным состояниям системы (спектральное разложение Лемана).

После перехода к Фурье представлению ε по времени функция Грина изображается в виде интеграла типа Коши с положительной весовой функцией, что определяет ее аналитические свойства в комплексной плоскости ε .

Полюса одночастичной функции Грина соответствуют квазичастичным возбуждениям, т.е. возбуждениям, аналогичным тем, которые имеются в идеальном ферми-газе. Полюса двухчастичной функции Грина соответствуют возбуждениям с четным числом частиц, а также коллективным возбуждениям типа звуковых волн. Таким образом, полюса функций Грина определяют энергию и характер возбуждений.

По определению функция Грина задается через операторы вторичного квантования (операторы Бозе, введенные в главе 4.3)

$$G(\xi, \xi', \tau) = -i \langle T \{ \psi(\xi, t) \psi^+(\xi', t') \} \rangle.$$

Раскрывая оператор упорядочивания во времени,

$$G(\xi, \xi', \tau) = -i\Theta(t - t') \langle \psi(\xi, t) \psi^+(\xi', t') \rangle + \\ + i\Theta(t' - t) \langle \psi^+(\xi', t') \psi(\xi, t) \rangle$$

Для изучения аналитических свойств удобно представить функцию Грина G в виде суммы по собственным состояниям системы

$$G(\xi, \xi', \tau) = -i\Theta(t - t') \sum_s (\psi(\xi))_{0s} (\psi^+(\xi'))_{s0} e^{-i(E_s - E_0)\tau} + \\ + i\Theta(t' - t) \sum_s (\psi^+(\xi'))_{0s} (\psi(\xi))_{s0} e^{i(E_s - E_0)\tau}$$

Операторы Бозе в гейзенберговском представлении $\psi(\xi, t)$ связаны с операторами $\psi(\xi)$ в Шредингерском представлении соотношением

$$\psi(\xi, t) = e^{iHt} \psi(\xi) e^{-iHt}.$$

Так как оператор $\psi^+(\xi)$ уменьшает на единицу число частиц в системе, то состояние s при $\tau > 0$ соответствует системе из $N + 1$ частиц, а при $\tau < 0$ - системе из $N - 1$ частиц:

$$(\psi^+(\xi))_{s0} = (\Phi_s(N + 1) \Psi^+(\xi) \Phi_0(N)), \\ (\psi(\xi))_{s0} = (\Phi_s(N - 1) \Psi(\xi) \Phi_0(N)).$$

где $\Phi_s(N \pm 1)$ -точные собственные функции системы $N \pm 1$ частиц. Такое разложение (являющееся аналогом Фурье-преобразования) было впервые использовано в квантовой электродинамике (разложение Лемана) для выяснения аналитических свойств функции Грина электрона.

Введем химический потенциал

$$\mu^+ = E_0(N + 1) - E_0(N).$$

Выражение в показателе экспоненты при $\tau > 0$ есть

$$E_s(N + 1) - E_0(N) = \mu^+ E_s(N + 1) - E_0(N + 1) = \mu^+ + \varepsilon_s^+,$$

где величина ε_s^+ - энергия возбуждения системы из $N + 1$ частиц (по определению положительна).

Для $\tau < 0$ получим

$$E_s(N - 1) - E_0(N) = -\mu^- + \varepsilon_s^-,$$

где $\varepsilon_s^- = S_s(N-1) - E_0(N-1)$ - энергия возбуждения системы из $N-1$ частиц, а химический потенциал

$$\mu^- = E_0(N) - E_0(N-1).$$

Для конечных систем μ^- может заметно отличаться от μ^+ . Как мы увидим ниже, в случае сферических ядер вблизи мест заполнения оболочек это отличие весьма существенно.

Перейдем к представлению $\phi_\lambda(\xi)$:

$$\begin{aligned}\psi(\xi) &= \sum_{\lambda} a_{\lambda} \phi_{\lambda}(\xi), \\ G(\xi, \xi', \tau) &= \sum_{\lambda\lambda'} G_{\lambda\lambda'}(\tau) \phi_{\lambda}(\xi) \phi_{\lambda'}^*(\xi').\end{aligned}$$

Для бесконечной однородной системы удобнее всего использовать в качестве ϕ_λ собственные функции

$$\phi_\lambda = \phi_{p\alpha} = e^{ipr} \chi_\alpha(s),$$

а для конечной системы - собственные функции в потенциальной яме, вид которой выбирается так, чтобы функция $G_{\lambda\lambda'}$ была диагональна по λ .

Выражение для G приобретает вид

$$\begin{aligned}G_\lambda(\tau) &= -i \langle T a_\lambda(t) a_\lambda^+(t') \rangle = \\ &= \begin{cases} -i \sum_s |(a_\lambda^+)_{s0}|^2 e^{-i(\varepsilon_s^+ + \mu^+) \tau} & \text{при } \tau > 0, \\ i \sum_s |(a_\lambda)_{s0}|^2 e^{i(\varepsilon_s^- - \mu^-) \tau} & \text{при } \tau < 0, \end{cases}\end{aligned}$$

$$G_{\lambda\lambda'} = G_\lambda \delta_{\lambda\lambda'}; \quad a_\lambda(t) = e^{iHt} a_\lambda e^{-iHt}.$$

Введем функции

$$\begin{aligned}A(\lambda, E) &= \sum_s |(a_\lambda^+)_{s0}|^2 \delta(E - \varepsilon_s^+), & \varepsilon_s^+ > 0; \\ B(\lambda, E) &= \sum_s |(a_\lambda)_{s0}|^2 \delta(E - \varepsilon_s^-), & \varepsilon_s^- > 0.\end{aligned}$$

и перейдем в выражении для G_λ к фурье-представлению по τ . Получаем

$$G_\lambda(\varepsilon) = \int_0^\infty dE \left\{ \frac{A(\lambda, E)}{\varepsilon - E - \mu^+ + i\gamma} + \frac{B(\lambda, E)}{\varepsilon + E - \mu^- - i\gamma} \right\}. \quad (6.6)$$

Эта формула позволяет получить соотношение между вещественной и мнимой частью функции Грина.

6.5 Применение разложения Лемана в квантово-химических расчётах

Предположим, что в системе есть одночастичный спектр возбуждений, или, иначе, спектр квазичастиц. Это означает, что среди возбуждённых состояний системы имеются такие состояния, которые полностью определяются заданием совокупности величин, описывающих состояние одной частицы, т.е. определяются заданием значка λ .

В случае бесконечной однородной системы это соответствует возбуждению с заданным импульсом и заданной проекцией спина. Для конечной сферической системы - это состояния, которые можно определить заданием момента, орбитального момента, проекции момента и радиального квантового числа.

Заметим, что в квантовой электродинамике роль квазичастицы играет наблюдаемый электрон, тогда как частицам соответствуют "голые" электроны, которые вводятся до включения взаимодействия. Разница по сравнению с задачей многих тел состоит лишь в том, что "голые" электроны не наблюдаются, между тем как "голые" частицы в задаче многих тел можно наблюдать, исключив их из системы.

Мы увидим ниже, что каждому типу возбуждений с нечетным числом квазичастиц (точнее, с числом квазичастиц большим или меньшим на единицу соответственно, чем число квазидырок) в области дискретного спектра конечной системы соответствует полюс функции Грина $G_\lambda(\varepsilon)$, лежащий на вещественной оси комплексной плоскости ε . Возбуждения с числом квазичастиц, равным числу квазидырок, дают полюса в двухчастичной функции Грина и будут рассмотрены позже.

Полюса, соответствующие одночастичному возбуждению, занимают особое место; имеется один полюс при $\varepsilon = \varepsilon_\lambda$, где ε_λ - энергия квазичастицы, и один полюс при $\varepsilon = \varepsilon_\lambda'$, где ε_λ' - энергия квазидырки, тогда как полюса, соответствующие, допустим, двум квазичастицам и одной квазидырке $\varepsilon = \varepsilon_{\lambda_1} + \varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_3}$ (для простоты опускаем энергию взаимодействия между квазичастицами) в системе из большего числа частиц, густо расположенных в широкой области значений ε в соответствии со всеми возможными значениями $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

В конечной системе в области дискретного спектра затухание отсутствует и состояние с одной квазичастицей есть точное состояние системы.

Рассмотрим сначала систему конечных размеров. Спектральное разложение (6.6) запишется так:

$$G_\lambda = \sum_s \left\{ \frac{|(a_\lambda^+)_{s0}|^2}{\varepsilon - E_s + E_0 + i\gamma} + \frac{|(a_\lambda)_{s0}|^2}{\varepsilon + E_s - E_0 - i\gamma} \right\}. \quad (6.7)$$

Состояния s в этой сумме можно классифицировать по числу участвующих в возбужденном состоянии квазичастиц или возбуждений другого типа, например фононов. В этой сумме величины

$$|(a_\lambda^+)_{s0}| \equiv \langle \Psi_0^N | a_\lambda | \Psi_s^{N+1} \rangle$$

,

$$|(a_\lambda)_{s0}| \equiv \langle \Psi_0^N | a_\lambda^+ | \Psi_s^{N-1} \rangle$$

являются амплитудами Фейнмана-Дайсона. $\langle \psi_0^N | c_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle$, $\langle \psi_0^N | c_\beta^+ | \psi_k^{N-1} \rangle$ являются вычетами функции Грина.

В разложении функции

$$\Phi_a = a_\lambda^+ \Phi_0 = \sum_s (a_\lambda^+)_{s0} \Phi_s$$

по точным функциям системы присутствуют все состояния, совместимые с законами сохранения. В частности, в этой сумме, а следовательно, и в первом члене спектрального разложения присутствует состояние с одной квазичастицей, характеризуемой значком λ . Так как взаимодействие между частицами не изменяет полного числа частиц, то число квазичастиц в состояниях s на единицу больше, чем число квазидырок, в соответствии с тем, что число частиц в состоянии Φ_s на единицу больше, чем в состоянии Φ_0 . Аналогично во втором члене лемановского разложения состояния s соответствуют числу квазичастиц на единицу меньшему, чем число квазидырок. В частности, есть состояние с одной квазидыркой, характеризуемой значением λ .

Для квантово-химических расчетов электронный пропагатор (6.7) записывается в виде

$$G_{rs}(E) = \sum_n \frac{U_{nr}^* U_{ns}}{(E - D_n)} + \sum_m \frac{V_{ms}^* V_{me}}{(E - A_m)} \quad (6.8)$$

где $U_{ns} = \langle N-1, n | a_s | N, 0 \rangle$ и $V_{mr} = \langle N+1, m | a_r^+ | N, 0 \rangle$ ¹¹. Индексы n и m пробегают до $N-1$ и $N+1$ электрон соответственно. Состояние $|N, 0\rangle$ обычно выбирают в качестве основного состояния для системы из N электронов, с энергией $E_0(N)$. Полюсами (особенными/сингулярными значениями E) являются: $D_n = E_0(N) - E_n(N-1)$ или $A_m = E_m(N+1) - E_0(N)$. Дайсоновские орбитали для отрыва электрона (ионизации) определяются, как:

$$\varphi_n^{Dyson}(x_1) = N^{0.5} \int \psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$$

$$\varphi_{n, N-1}^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N$$

$$\times dx_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N$$

может быть разложен по спин-орбитальному базису так, что

$$\varphi_n^{Dyson}(x_1) = \sum_r U_{nr} \varphi_r(x_1) \quad (6.9)$$

Для орбиталей Дайсона, которые относятся к присоединению электрона:

$$\begin{aligned} \varphi_n^{Dyson}(x_1) = (N+1)^{0.5} \int \psi_{m,N+1}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N, x_{N+1}) \times \psi_N^*(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N, x_{N+1}) \\ \times dx_2 dx_3 dx_4, \dots, dx_N dx_{N+1} \end{aligned}$$

соответствующие соотношения к остаткам матрицы электронного пропагатора имеют вид:

$$\varphi_n^{Dyson}(x_1) = \sum_r V_{nr} \varphi_r(x_1).$$

$$\varepsilon_\lambda = E_{s_1}(N+1) - E_0(N), \quad \varepsilon'_\lambda = E_0(N) - E_{s'_1}(N-1), \quad (6.10)$$

где s_1 – состояние с квазичастицей λ , s'_1 – состояние с квазидыркой λ .

Таким образом, $a_1^{(\lambda)}$ представляет собой вес состояния с одной квазичастицей в функции $a_\lambda^+ \Phi_0$, а $a_2^{(\lambda)}$ – вес состояния с одной квазидыркой в функции $a_\lambda \Phi_0$.

Физическая интерпретация функции Грина в Лемановском разложении основывается на значениях полюсов, т.е. значений энергии, при которых наблюдаются особенности (стремление к 0 знаменателя). Для интересующего нас электронного пропагатора молекулы полюса соответствуют энергии средства к электрону, либо потенциалу ионизации, а вычеты – амплитудам Фейнмана-Дайсона, используемым при расчете орбиталей Дайсона. Лемановское разложение функции Грина (6.7) показывает физическое значение электронного пропагатора молекулы: полюса появляются при энергиях, соответствующих точным энергиям ионизации, $\varepsilon'_\lambda = E_0(N) - E_{s'_1}(N-1)$, либо энергиям средства к электрону, $\varepsilon_\lambda = E_{s_1}(N+1) - E_0(N)$. Вычет, соответствующий энергии (полюсу) ионизации есть амплитуда Фейнмана-Дайсона $U_{nr}^{IE} = \langle \Psi_s^{N-1} | a_\lambda | \Psi_0^N \rangle$, а вычет, соответствующий энергии (полюсу) средства к электрону есть амплитуда Фейнмана-Дайсона $U_{nr}^{EA} = \langle \Psi_s^{N+1} | a_\lambda^+ | \Psi_0^N \rangle$. Амплитуды Фейнмана-Дайсона могут быть использованы для построения орбиталей Дайсона, которые для случая ионизации могут быть разложены

по спин-орбитальному базису (6.9). Эти орбитали могут использоваться как перекрытия между начальным N -электронным состоянием и конечным $(N-1)$ -электронным состоянием. Интеграл считается по координатам всех электронов кроме одного (x_1), давая одноэлектронную волновую функцию, которая может быть записана как линейная комбинация канонических молекулярных орбиталей Хартри-Фока ϕ_i .

Итак, мы убедились, что каждому возбуждению системы с числом на единицу большим, чем число дырок, соответствуют полюса на вещественной оси одночастичной функции Грина, а одночастичным возбуждениям соответствуют изолированные полюса $G_\lambda(\varepsilon)$, положение которых определяется значком λ и дает энерги квазичастицы или квазидырки.

Физическая интерпретация для электронного пропагатора: электрон добавляется в точку \mathbf{r}' , а затем (некоторое время спустя) некоторый неотличимый от первоначального электрон удаляется из точки \mathbf{r} . В то же время происходит эволюция всей $(N \pm 1)$ -частичной системы. В близости от поверхности Ферми эта эволюция подобна движению частиц в свободном пространстве, а как следствие может относиться к состоянию $(N \pm 1)$ -частичной системы как состояние квази-частицы.

Полюса функции Грина в лемановском разложении, $\varepsilon = E_n^{N+1} - E_0^N$ и $\varepsilon = E_0^N - E_k^{N-1}$ равны энергии, отсчитанной от основного состояния. Из этого следует, что они дают количество энергии, фактически выделяемой в реакции захвата электрона или фотона. В этом случае функции Грина тождественно равны амплитуде вероятности перехода при добавлении частицы к молекуле, что в свою очередь тождественно равно спектральным амплитудам Дайсона. Эти амплитуда и энергии (энергия сродства к электрону и потенциал ионизации). $\varepsilon = E_n^{N+1} - E_0^N$ является решением уравнения Дайсона. Вторая часть функции Грина в разложении Лемана дает амплитуды вероятности иснускания или ухода частицы из молекулы. При этом полоса $\varepsilon = E_0^N - E_k^{N-1}$ равна энергии поглощения в пространстве.

6.6 Функция Грина вблизи поверхности Ферми

Спектральное разложение (6.7) можно изобразить так:

$$G_\lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{matrix} \circlearrowleft \frac{1}{\lambda} + \dots + \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \frac{1}{\lambda} \circlearrowleft \dots$$

Первое слагаемое соответствует состоянию s с одной квазичастицей (или одной квазидыркой), второе – состоянию с двумя квазичастицами и

одной квазидыркой и т.д. Последнее слагаемое изображает одну квазичастицу и возбуждение типа фонона.

Аналитически (6.7) запишется в виде

$$G_\lambda(\varepsilon) = \frac{a_1^{(\lambda)}}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\gamma} + \frac{a_2^{(\lambda)}}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda' - i\gamma} + \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{b_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}^{(\lambda)}}{\varepsilon - \varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_3} + i\gamma} + \dots,$$

где ε_λ' – энергия квазидырки. В знаменателе третьего члена опущена энергия взаимодействия квазичастиц.

Величины $a_1^{(\lambda)}$ и $a_2^{(\lambda)}$ и $\varepsilon_\lambda, \varepsilon_\lambda'$, как видно из сравнения с (6.7), равны

$$a_1^{(\lambda)} = |(a_\lambda^+)_{s_1 0}|^2, \quad a_2^{(\lambda)} = |(a_\lambda)_{s_1' 0}|^2, \quad (6.11)$$

Удобно выделить из чисел $a_1^{(\lambda)}$ и $a_2^{(\lambda)}$ множитель, зависящий от чисел заполнения квазичастиц в состоянии Φ_0 :

$$a_1^{(\lambda)} = a^{(\lambda)}[1 - n_\lambda], \quad a_2^{(\lambda)} = a^{(\lambda)}n_\lambda,$$

где n_λ – число квазичастиц в состоянии λ ; $a^{(\lambda)}$ представляет собой вес состояния с одной квазичастицей в функции $a_\lambda^+ \Phi_0$ при условии, что в состоянии Φ_0 нет квазичастиц $\lambda (n_\lambda = 0)$. Величина $a^{(\lambda)}$ слабо зависит от λ .

Таким образом, функция Грина вблизи поверхности Ферми может быть записана в виде

$$G_\lambda(\varepsilon) = a \left\{ \frac{1 - n_\lambda}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\gamma} + \frac{n_\lambda}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda' - i\gamma} \right\} + G_\lambda^R(\varepsilon),$$

где $G_\lambda^R(\varepsilon)$ в большинстве случаев может быть заменена плавной функцией от ε .

6.7 Энергия и затухание квазичастиц

Перейдем в выражении функции Грина в импульсном представлении к временному представлению

$$G(p, \tau) = \int G(p, \varepsilon) e^{-i\varepsilon\tau} \frac{d\varepsilon}{2\pi}.$$

При интегрировании первого слагаемого нужно сдвигать контур интегрирования для $\tau > 0$ в нижнюю, а для $\tau < 0$ в верхнюю полуплоскость ε , заменив $\varepsilon|\varepsilon|$ на значение мнимой части в полюсе, равное $v^2(p - p_F)|p - p_F|$.

Получаем

$$G(p, \tau) = \int G^r(p, \varepsilon) e^{-i\varepsilon\tau} \frac{d\varepsilon}{2\pi} + \begin{cases} -ia e^{-iv(p-p_f)\tau - \gamma\tau} [1 - n^0(p)], & \tau > 0, \\ ia e^{-iv(p-p_f)\tau + \gamma\tau} n^0(p), & \tau < 0, \end{cases}$$

где

$$n^0 = \begin{cases} 1, & p < p_F; \\ 0, & p > p_f; \end{cases} \quad \gamma = \alpha(p - p_F)^2 v^2.$$

Так как функция $G^R(p, \varepsilon)$ слабо зависит от p и ε (G^R заметно меняется в области $\varepsilon \sim \varepsilon_F = \frac{1}{2} p_F^2$, $|p - p_F| \sim p_F$), то первое слагаемое при $\tau \rightarrow \infty$ быстрее убывает, чем второе слагаемое (для значений p достаточно близких к p_F).

С другой стороны, функция Грина $G(p, \tau)$ имеет смысл амплитуды вероятности обнаружения начального состояния $\Phi(0) = a_p^+ \Phi_0$ через время τ ($\tau > 0$). Здесь Φ_0 , как и выше, точное основное состояние системы. Действительно,

$$\Phi(\tau) = e^{-iH\tau} \Phi(0),$$

и амплитуда вероятности нахождения $\Phi(0)$ есть

$$(\Phi(0) \Phi(\tau)) = (\Phi_0 a_p e^{-iH\tau} a_p^+ \Phi_0) = i e^{iE_0\tau} G(p, \tau).$$

Таким образом, в результате действия оператора a_p^+ на основное состояние возникает функция, содержащая слабо затухающий волновой пакет, который и следует интерпретировать как квазичастицу с энергией $\varepsilon_p = v(p - p_F)$ и затуханием $\gamma = \alpha(p - p_F)^2 v^2$.

Аналогичные результаты можно получить для пакета, описывающего квазидырку, рассматривая начальную функцию $\Phi(0) = a_p \Phi_0$.

6.8 Уравнение Дайсона

Каждому графику Фейнмана можно сопоставить график, в котором все тонкие линии заменены жирными. Это означает, что все графики, уточняющие одночастичные функции Грина, учитываются во всех порядках теории возмущений.

Графики с точными функциями Грина G имеют смысл даже в тех случаях, когда ряды теории возмущений, содержащие G_0 , расходятся. С помощью полученных выше рекуррентных соотношений можно построить (аналогично тому, как это делалось для первых членов обычной теории возмущений) ряды для функций $K - n$, в которых вместо тонких линий

(G_0) стоят жирные линии (G); при этом вопрос о сходимости ряда по тонким линиям вообще не возникает.

Напишем выражение для K_2 , вводя точные функции Грина. Прежде всего, собирая все графики, уточняющие G_0 в первом члене уравнения для K_2 , получим для всех графиков, не содержащих взаимодействие между входными линиями, выражение Сумму всех графиков, содержащих взаимодействие

$$K_2^{(0)} = \text{---} - \text{X} .$$

между входными линиями, изобразим в виде Согласно этому определению

$$K_2^{int} = \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} .$$

величина Γ представляет симметризованную сумму всех графиков Фейнмана, которые начинаются и кончаются актом взаимодействия.

В первом порядке теории возмущений Во втором порядке (собирая

$$i\Gamma^{(1)} = \left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}_{symm} = \text{---} .$$

все графики, уточняющие внутренние линии) по числу актов взаимодействия между линиями получаем Таким образом, величина Γ совершенно аналогична

$$i\Gamma^{(2)} = \left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}_{symm} + \left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\}_{symm} .$$

Уравнение Дайсона можно получить другим методом.

Подставляя в правую часть уравнения Дайсона вместо функции Грина ее выражение, $G_0 + G_0 \sum G$, получаем:

$$G = G_0 + G_0 \sum G_0 + G_0 \sum G_0 \sum G_0 + \dots = G_0 [I + \sum G_0 + \sum G_0 \sum G_0 + \dots],$$

что с использованием ряда геометрической прогрессии дает

$$G = G_0 [I - \sum G_0]^{-1}$$

$$G^{-1} = (G_0 [I - \sum G_0]^{-1})^{-1} = [I - \sum G_0] G_0^{-1} = G_0^{-1} - \sum (G_0 G_0^{-1}) = G_0^{-1} - \sum$$

$$G^{-1} = G_0^{-1} - \sum \text{— Уравнение Дайсона}$$

В простейшем случае [когда $\sum(1, 2) = V(1)\delta(1, 2)$] функция $\sum(1, 2)$ приводит к изменению одночастичного гамильтониана $H_1^0 = p^2/2m$:

$$H_1 = H_1^0 + V(1),$$

т.е., в первом порядке теории возмущений учет \sum эквивалентен введению самосогласованного потенциала Хартри–Фока. Одночастичная функция Грина сводится в этом приближении к функции Грина одной частицы в самосогласованном поле.

Глава 7

Теория электронного пропагатора молекулы

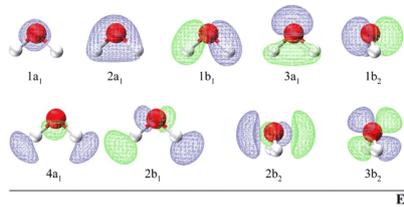
Рассмотренная в предыдущем разделе функция Грина фермионных систем (электронный пропагатор) нашла широкое применение в квантовой химии для расчета различных свойств молекул.

Она позволяет найти одноэлектронные свойства: энергию связи электрона (потенциал ионизации и сродство к электрону), амплитуду рассеяния электрона, фотоионизационную интенсивность, полную энергию системы. В квантово-химических расчётах функция Грина позволяет изучить свойства молекулы путем добавления одной частицы (электрона) в молекулу или ее удаления из молекулы. Картина, описывающая прохождение электрона через молекулу, выраженная в терминах его поочередного присоединения к тому или иному атому в молекуле и его последующего отрыва, позволила применить теорию электронного пропагатора к расчету электронного транспорта через молекулу, что нашло широкое применение в наноэлектронике.

7.1 Орбитали Дайсона

В квантовой механике процессы отрыва и присоединения электрона к молекуле часто описывают с помощью формализма орбиталей Дайсона. Для волновых функций Хартри-Фока в Купмановском приближении ионизованных состояний, орбитали Дайсона совпадают с каноническими орбиталями Хартри-Фока.

Для некоторых скореллированных волновых функций орбитали Дайсона представляют собой перекрытие между N -электронной молекулярной волновой функцией и $N \mp 1$ -электронной волновой функции соответствующего



катиона/аниона:

$$\varphi_n^{Dyson}(x_1) = \int \psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \psi_{N-1}(x_2, x_3, x_4, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N$$

Вероятность испускания электрона в некотором направлении (фотоэлектронное угловое распределение) определяется ионизационным дипольным моментом:

$$\begin{aligned} I(\Theta, \varphi) &= \int \psi_N \mu \psi_{N-1} \psi^{el} r^2 \sin \Theta dx d\Theta d\varphi = \\ &= \int \psi_N^{Dyson} \mu \psi^{el} r^2 \sin \Theta dx d\Theta d\varphi, \end{aligned}$$

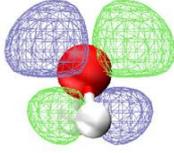
где ψ^{el} -волновая функция исходящего электрона, и ее угловой момент может быть описан сферическими координатам $Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$:

$$\psi^{el} = \sum_{l,m,k} e^{ikr} Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$$

Дайсоновская орбиталь может быть представлена как волновая функция уходящего электрона (перед ионизацией). Таким образом для ионизации основного состояния, орбиталь Дайсона обычно хорошо аппроксимируется молекулярной орбиталью электрона вырванного из атома во время ионизации.

Для ионизации из возбужденного состояния, форма орбиталей Дайсона менее интуитивна. Например, для процесса ионизации молекулы воды, находящейся в возбужденном состоянии, в катион, находящийся в основном состоянии, орбиталь Дайсона представляет собой линейную комбинацию незанятых (виртуальных) и занятых молекулярных одночастичных орбиталей Хартри-Фока, $|\phi_i\rangle, |\phi_a\rangle$:

$$|g_n\rangle = \sum_i^{occ} \Omega_i |\phi_i\rangle + \sum_a^{virt} \Omega_a |\phi_a\rangle$$



7.2 Уравнение движения Гейзенберга для полевых операторов

Напомним, что функция Грина системы может быть представлена в виде спектрального разложения Лемана:

$$G_{rs}(E) = \sum_n \frac{U_{nr}^* U_{ns}}{(E - D_n)} + \sum_m \frac{V_{ms}^* V_{mr}}{(E - A_m)},$$

где $U_{ns} = \langle N - 1, n | a_s | N, 0 \rangle$ и $V_{mr} = \langle N + 1, m | a_r^\dagger | N, 0 \rangle^{11}$ являются амплитудами Дайсона, а a_s и a_r^\dagger - операторы уничтожения и рождения (операторы Бозе).

Операторы Бозе подчиняются уравнению движения Гейзенберга (квантовому уравнению Лиувилля)

$$i \frac{d}{dt} a_s(t) = [a_s(t), H], \quad (7.1)$$

где коммутатор $[a_s(t), H] = a_s(t)H - Ha_s(t)$, а Гамильтониан системы

$$H = \sum_{r,s} \hat{h}_{r,s} a_r^\dagger a_s + \frac{1}{4} \sum_{r,s,p,q} \langle rs || pq \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_p a_q \quad (7.2)$$

Электронный пропагатор может быть связан с другими пропагаторами, которые включают более сложные произведения в полевых операторах. Их роль подчеркнута соотношением:

$$G_{rs} \equiv \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle,$$

где в правой части выражения скрыта зависимость от E . Если все бра и кет-векторы, которые появляются в определении $G_{rs}(E)$, являются собственными функциями многоэлектронного Гамильтониана H , то разложение Лемана (6.8) преобразуется в

$$E \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle = \sum_n U_{nr}^* U_{ns} \left[1 + \frac{D_n}{(E - D_n)} \right] + \sum_m V_{ms}^* V_{mr} \left[1 + \frac{A_m}{(E - A_m)} \right]. \quad (7.3)$$

В силу полноты сумм по n и m

$$\sum_n U_{nr}^* U_{ns} = \langle N, 0 | a_r^\dagger a_s | N, 0 \rangle$$

и

$$\sum_m V_{ms}^* V_{mr} = \langle N, 0 | a_s a_r^\dagger | N, 0 \rangle$$

В остальных членах выражения (7.3) для $E \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle$ может быть определен новый набор вычетов, включающий в себя коммутатор a_s с H ,

$$\sum_n U_{nr}^* U_{ns} D_n (E - D_n)^{-1} = \sum_n U_{nr}^* \langle N - 1, n | [a_s, H] | N, 0 \rangle (E - D_n)^{-1}$$

$$\sum_m V_{ms}^* V_{mr} A_m (E - A_m)^{-1} = \sum_m \langle N, 0 | [a_s, H] | N + 1, m \rangle V_{mr} (E - A_m)^{-1}$$

Поэтому электронный пропагатор (7.3) удовлетворяет уравнению Гейзенберга (7.1):

$$E \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle = \langle N, 0 | [a_r^\dagger, a_s] | N, 0 \rangle + \langle \langle a_r^\dagger; [a_s, H] \rangle \rangle$$

Последний член связан с еще более сложным пропагатором, в котором появляется оператор $[[a_s, H], H]$:

$$E \langle \langle a_r^\dagger; [a_s, H] \rangle \rangle = \langle N, 0 | [a_r^\dagger, [a_s, H]]_+ | N, 0 \rangle + \langle \langle a_r^\dagger; [[a_s, H], H] \rangle \rangle$$

В общем случае, пропагаторы, которые включают операторы, меняющие число электронов на единицу, связаны соотношением:

$$\begin{aligned} \langle \langle a_r^\dagger; a_s \rangle \rangle &= E^{-1} \langle N, 0 | [a_r^\dagger, a_s]_+ | N, 0 \rangle + E^{-2} \langle N, 0 | [a_r^\dagger, [a_s, H]]_+ | N, 0 \rangle + \\ &+ E^{-3} \langle N, 0 | [a_r^\dagger, [[a_s, H], H]]_+ | N, 0 \rangle + E^{-4} \langle N, 0 | [a_r^\dagger, [[[a_s, H], H], H]]_+ | N, 0 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Отметим, что для оценки каждого члена достаточно знать матрицу плотности основного состояния, $|N, 0 \rangle$.

7.3 Выражение электронного пропагатора через супероператорную резольвенту

Предыдущее уравнение может быть записано более кратко при помощи супероператорной метрики, для операторов, изменяющих число электронов на единицу, а также единичного супероператора Гамильтониана. Эта метрика поределяется следующим образом:

$$(\mu|\nu) = \langle N, 0 | [\mu^\dagger, \nu]_+ | N, 0 \rangle.$$

Супероператоры тождества и Гамильтониана определяются:

$$\widehat{I}\mu = \mu$$

и

$$\widehat{H}\mu = [\mu, H].$$

Разложение в ряд для матричных элементов электронного пропагатора может быть записано в терминах супероператоров:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_r^\dagger; a_s \rangle\rangle &= E^{-1}(a_r | a_s) + E^{-2}(a_r | \widehat{H} a_s) + E^{-3}(a_r | \widehat{H}^2 a_s) + \\ &+ E^{-4}(a_r | \widehat{H}^3 a_s) + \dots = E^{-1}(a_r^\dagger | \left\{ 1 + \frac{H}{E} + \frac{H^2}{E^2} + \dots \right\} a_s^\dagger) \end{aligned}$$

Используя сумму ряда геометрической прогрессии

$$\left\{ 1 + \frac{H}{E} + \frac{H^2}{E^2} + \dots \right\} = \frac{1}{1 - \frac{H}{E}}$$

Компактная запись электронного пропагатора в терминах супероператорной резольвенты $(E\widehat{I} - \widehat{H})^{-1}$ записывается:

$$\langle\langle a_r^\dagger; a_s \rangle\rangle = (a_r | (E\widehat{I} - \widehat{H})^{-1} a_s) = G_{rs}(E).$$

7.4 Проекция электронного пропагатора на операторные подпространства

Вводя вектор-строку в пространстве операторов рождения, чей ранг, R , есть ранг спин - орбитального базиса,

$$\mathbf{a}^\dagger = [a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger \dots a_R^\dagger],$$

матрица электронного пропагатора может быть записана

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{a} | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} \mathbf{a}). \quad (7.4)$$

Вместо обратного супероператора может быть использована обратная матрица. Это делается путем внутреннего проецирования, использующего набор произведений полевых операторов Бозе, изменяющих число электронов на 1. Для этого в электронном пропагаторе (7.4) вектор \mathbf{a} определяется как набор всех операторов Бозе, изменяющих число электронов на один. Он может быть разложен в бесконечный ряд ортонормированных операторных пространств (пространств внутренней проекции),

$$\mathbf{u} = \{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_5, \dots\} \quad (7.5)$$

, где $\mathbf{u}_1 = \{i, a^+\}$ и т.д., где a и т.д. - незанятые спин-орбитали (дырки, h), а i , и т.д. - занятые спин-орбитали (электроны, p). В дополнение к элементам \mathbf{a} (простые операторы уничтожения), этот набор включает в себя \tilde{n} операторов рождения и $\tilde{n} + 1$ операторов уничтожения, для $\tilde{n} = 1, 2, 3, \dots$. Если последний набор сортируется в виде вектора \mathbf{w} , то электронный пропагатор (7.4) может быть записан

$$\mathbf{G}(E) = (\mathbf{a} | \mathbf{w})(\mathbf{w} | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} \mathbf{w} | \mathbf{a}). \quad (7.6)$$

Сокращая разложение (7.5) только до первичного пространства $\mathbf{a} = \mathbf{u}_1$ (с h и p как подпространствами) и ортонормированного ему вторичного операторного пространства $\mathbf{f} = \mathbf{u}_3$ (с произведениями двух операторов уничтожения и одного оператора рождения типа $2ph$ и $2hp$), спроецированная форма матрицы пропагатора (7.6) будет

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{a \times f}] (\mathbf{a}; \mathbf{f} | (E\hat{I} - \hat{H})^{-1} \mathbf{a}; \mathbf{f})^\dagger = [\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{a \times f}] [E\hat{I} - \hat{H}]^{-1} [\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{a \times f}]^\dagger$$

а учитывая, что $(\mathbf{a} | \mathbf{a}) = 1_a$, $(\mathbf{f} | \mathbf{f}) = 1_f$, $(\mathbf{a} | \mathbf{f}) = 0_{af}$ и $(\mathbf{f} | \mathbf{a}) = 0_{fa}$,

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{10}] (\mathbf{a}; \mathbf{f} \left[\begin{array}{cc} E\mathbf{1} - (\mathbf{a} | H \mathbf{a}) & -(\mathbf{a} | H \mathbf{f}) \\ -(\mathbf{a} | H \mathbf{f}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{f} | H \mathbf{f}) \end{array} \right]^{-1} \left[\begin{array}{c} \mathbf{1} \\ \mathbf{0} \end{array} \right] \quad (7.7)$$

Только верхняя левая (первичное пространство) скобка в инверсной матрице не уничтожается при перемножение матриц $[\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{a \times f}]$ и $[\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{a \times f}]^\dagger$.

Альтернативная спектральная форма для электронного пропагатора может быть записана в виде:

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{axf}] [\Omega(E\mathbf{1} - \omega)^{-1} \Omega^\dagger] [\mathbf{1}_a \mathbf{0}_{axf}]^\dagger = \Omega_a (E\mathbf{1} - \omega)^{-1} \Omega_a^\dagger.$$

Полюса пропагатора будут появляться при значениях энергии, E , которые равны собственным значениям, ω_n , матрицы супероператора Гамильтона. В данном случае, собственные векторы, Ω и собственные значения супероператора, ω_n , Гамильтониана $\hat{\mathbf{H}}$, дают уравнение :

$$\begin{bmatrix} \Omega_{a,n} \\ \Omega_{f,n} \end{bmatrix} \omega_n = \begin{bmatrix} (\mathbf{a} | H \mathbf{a}) & (\mathbf{a} | H \mathbf{f}) \\ (\mathbf{f} | H \mathbf{a}) & (\mathbf{f} | H \mathbf{f}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Omega_{a,n} \\ \Omega_{f,n} \end{bmatrix} \quad (7.8)$$

или

$$\Omega \omega = \mathbf{H} \Omega,$$

где $\Omega^\dagger \Omega = 1$.

Собственные значения $\hat{\mathbf{H}}$ являются полюсами электронного пропагатора, причем $\omega_n = D_n$, для энергии отрыва электрона и $\omega_m = A_m$ для энергии присоединения электрона. Значения собственных векторов, Ω , являются амплитудами Фейнмана -Дайсона: для энергии отрыва электрона, $\Omega_{rn} = U_{nr}$, а для энергии присоединения электронов $\Omega_{rm} = V_{mr}$.

При помощи теории электронного пропагатора и уравнения движения можно получить энергии связи электрона и линейную комбинацию операторов первичного \mathbf{a} и вторичного \mathbf{f} пространств путем диагонализации $\hat{\mathbf{H}}$. Собственные векторы матрицы супероператора Гамильтона нормированы в пространстве, содержащем $h, p, 2hp$ и $2ph$ операторы:

$$\sum_i^{occ} |U_i|^2 + \sum_a^{virt} |U_a|^2 + \sum_{i < j}^{occ} \sum_a^{virt} |U_{ija}|^2 + \sum_{a < b}^{occ} \sum_i^{virt} |U_{iab}|^2$$

В такой формулировке орбитали Дайсона могут быть записаны как

$$|g_n\rangle = \sum_i^{occ} \Omega_i |\phi_i\rangle + \sum_a^{virt} \Omega_a |\phi_a\rangle \quad (7.9)$$

Сумма возведенных в квадрат амплитуд Фейнмана-Дайсона (являющихся коэффициентами в разложении орбиталей Дайсона (7.9)) определяет силу соответствующего полюса, ω_n . Если сила полюса превышает 0.9 то это значит, что Купмановское одноэлектронное описание процессов отрыва или присоединения электрона качественно верно. Диагональные приближения (см. следующий пункт) дают точную картину процесса ионизации, если в выражении (7.9) присутствует единственный преобладающий член. Более низкая сила полюса (ниже 0.8) обычно означает присутствие возбужденных состояний; при этом для точного описания ионизации рекомендуется использовать недиагональные приближения.

7.5 Уравнение Дайсона для электронного пропагатора молекулы

Выражение (7.7) дает следующую систему уравнений

$$\begin{cases} [E\mathbf{I} - (\mathbf{a}|H\mathbf{a})]\mathbf{G}(E) - (\mathbf{a}|H\mathbf{f})\mathbf{g}_{fa}(E) = \mathbf{1}_a \\ -(\mathbf{f}|H\mathbf{a})\mathbf{G}(E) + [E\mathbf{I} - (\mathbf{f}|H\mathbf{f})]\mathbf{g}_{fa} = 0 \end{cases}$$

Выражая \mathbf{g} через \mathbf{G} из второго уравнения системы, и подставляя в первое уравнения системы, для обратной матрицы электронного пропагатора, получаем:

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|H\mathbf{a}) - (\mathbf{a}|H\mathbf{f})[E\mathbf{I} - (\mathbf{f}|H\mathbf{f})]^{-1}(\mathbf{f}|H\mathbf{a}). \quad (7.10)$$

Представляя Гамильтониан системы в виде суммы Гамильтониана невозмущенной системы и возмущения системы со стороны, например, излучения, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, выражение (7.10) принимает вид

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|H_0\mathbf{a}) - (\mathbf{a}|V\mathbf{a}) - (\mathbf{a}|H\mathbf{f})[E\mathbf{I} - (\mathbf{f}|H\mathbf{f})]^{-1}(\mathbf{f}|H\mathbf{a}). \quad (7.11)$$

Вводя *нескоррелированный электронный пропагатор* (функцию Грина нулевого порядка),

$$\mathbf{G}_0^{-1}(E) = E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|H_0\mathbf{a}), \quad (7.12)$$

и *матрицу собственной энергии*,

$$\sum(E) = (\mathbf{a}|\hat{V}\mathbf{a}) + (\mathbf{a}|H\mathbf{f})[E\mathbf{I} - (\mathbf{f}|H\mathbf{f})]^{-1}(\mathbf{f}|H\mathbf{a}), \quad (7.13)$$

уравнение (7.11) может быть представлено в виде

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = \mathbf{G}_0^{-1}(E) - \sum(E), \quad (7.14)$$

известном как *уравнение Дайсона для электронного пропагатора молекулы* (сравните с уравнением Дайсона (6.14), выведенном в разделе (6.8)).

Матрица собственной энергии (7.13) вычисляется через разложение в бесконечный ряд с помощью рекурсивной формулы:

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1}$$

Поскольку $(\mathbf{f}|H\mathbf{f})$ включает недиагональные члены в первом порядке возмущения и выше, можно вывести члены всех порядков матрицы собственной энергии.

Запишем выражение (7.14), используя (7.12), вспоминая, что $(\mathbf{a}|H_0\mathbf{a})$ - есть обобщенная матрица (оператор) Фока, F :

$$\mathbf{G}^{-1}(E) = E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|H_0\mathbf{a}) - \sum(E), \quad (7.15)$$

Полюса электронного пропагатора появляются, когда определитель матрицы $\mathbf{G}(E)$ расходится, или, что равносильно этому, когда $\det \mathbf{G}^{-1}(E) = 0$, что является задачей на псевдо-собственные значения:

$$[F + \sum(E)]|g_n\rangle = \varepsilon_n|g_n\rangle \quad (7.16)$$

где оператор Фока, F , дополняется зависящим от энергии нелокальным оператором собственной энергии, $\sum(E)$, который включает *эффекты релаксации и корреляции*. Собственные значения этого выражения являются энергиями присоединения или отрыва электрона (энергиями ионизации и сродства к электрону), в то время как собственные функции - это соответствующие орбитали Дайсона, (7.9).

7.6 Приближения электронного пропагатора

Каждый из блоков матрицы супероператора Гамильтона может быть выражен в разных порядках теории возмущения, и несколько приближенных пропагаторов определяются через эту матрицу. Полюса второго порядка получают выбором:

$$\mathbf{H}^{(2ndOrder)} = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|H\mathbf{a})^{(0)} & (\mathbf{a}|H\mathbf{f})^{(1)} \\ (\mathbf{f}|H\mathbf{a})^{(1)} & (\mathbf{f}|H\mathbf{f})^{(0)} \end{bmatrix} \quad (7.17)$$

Двухчастичное, однодырочное приближение Тамма-Данкоффа ($2p-h$ TDA) является полным только до второго порядка теории возмущений. Вторичные состояния рассматриваются с помощью первого порядка теории возмущений, обеспечивая доступ к внутренним валентным состояниям, где важен вклад от возбужденных состояний. Матрица приближенного супероператора Гамильтона, в этом случае:

$$\mathbf{H}^{(2p-hTDA)} = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}|H\mathbf{a})^{(0)} & (\mathbf{a}|H\mathbf{f})^{(1)} \\ (\mathbf{f}|H\mathbf{a})^{(1)} & (\mathbf{f}|H\mathbf{f})^{(1)} \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

Для улучшения рассмотрения главных (валентных) состояний, $2p-h$ TDA приближение может быть расширено путем самосогласованного рассмотрения блока $(\mathbf{a}|H\mathbf{a})$, получая в результате бесконечное частичное суммирование для матрицы собственной энергии, полной до третьего

порядка теории возмущений, и путем включения членов второго порядка в перекрытия первичного и вторичного оператора ионизации. Это основа для расширенного $2p-h$ TDA приближения, названного методом Алгебраического Диаграммного Построения (ADC3).

В так называемых методах с квазичастицами, недиагональные элементы в матрице собственной энергии явно опущены. Это приближение основывается на том, что эксперименты по измерению энергии валентной ионизации (а также энергии сродства к электрону), показывают, что вклад от этих элементов мал и часто имеет незначительное влияние на энергию связи и орбитали Дайсона.

В результате орбитали Дайсона будут пропорциональны каноническим молекулярным орбиталям Хартри-Фока, причем на электроны действует эффективный потенциал, описываемый матрицей собственной энергии. Собственные значения задачи на псевдособственные значения (7.16) могут быть вычислены итерационно с помощью выражения

$$E = \varepsilon_p + \sum_{pp} (E),$$

где ε_p - энергии канонических молекулярных орбиталей. Часто матрица собственной энергии раскладывается в ряд до третьего порядка теории возмущений, и обычное исходное предположение, $E \approx \varepsilon_p + \sum_{pp} (\varepsilon_p)$, эквивалентно разнице энергий между начальным и конечным состояниями, получаемым с использованием второго или третьего порядков теории возмущений с замороженными (относящимися к начальным состояниям) орбиталами, в которых используются разложение второго или третьего порядка для \sum_{pp} соответственно. Поскольку результаты разложения второго порядка обычно переоценивают корреляционные добавки, а результаты разложения третьего порядка недооценивают их, то, для повышения точности, а также в качестве численного критерия выбора из трёх приведенных методов, были придуманы три масштабирующие процедуры, известные как метод OVGf (метод Внешних Валентных Функций Грина).

Отчасти другой вывод приближений для электронного пропагатора использует ассиметричную метрику, заимствованную из метода парно-групповой параметризации основного состояния. Численные тесты важности различных членов, полученных таким путем, приводят к частичному приближению третьего порядка (P3). Этот метод был успешно применен к набору молекул. Во многих случаях P3 метод оказался более точным, чем OVGf, а вычислительно более эффективным, т.к он не требует нахождения интегралов электрон-электронного отталкивания с четырьмя виртуальными индексами. Для энергии ионизации это соответствует следующему выбору

матрицы супероператора Гамильтона:

$$\mathbf{H}^{P3} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{h,h}^0 & \mathbf{H}_{h,p}^0 & \mathbf{H}_{h,2hp}^1 & \mathbf{H}_{h,2ph}^1 \\ \mathbf{H}_{p,h}^0 & \mathbf{H}_{p,p}^0 & \mathbf{H}_{p,2hp}^1 & \mathbf{H}_{p,2ph}^1 \\ \mathbf{H}_{2hp,h}^2 & \mathbf{H}_{2hp,p}^2 & \mathbf{H}_{2hp,2hp}^1 & \mathbf{H}_{2hp,2ph}^0 \\ \mathbf{H}_{2ph,h}^1 & \mathbf{H}_{2ph,p}^1 & \mathbf{H}_{2ph,2hp}^0 & \mathbf{H}_{2ph,2ph}^0 \end{bmatrix}, \quad (7.19)$$

сохраняя получающиеся члены матрицы собственной энергии до третьего порядка включительно, приводя к квазичастичному (диагональному) приближению и исключению членов $(\mathbf{a}|\widehat{V}\mathbf{a})$ из уравнения (7.13).

Глава 8

Формализм

Ландауэра-Буттикера для квантового транспорта

Покажем, как введенный в прошлых главах формализм функций Грина применяется для нахождения тока через молекулярный мост - основу элементной базы наноэлектроники.

Каково отличие наноэлектроники от традиционной микроэлектроники? Макроскопические диоды и транзисторы микроэлектроники заменяются в наноэлектронике молекулярным мостом – открытой квантовой системой электрод-молекула-электрод в состоянии неравновесия, которое создается путем подачи напряжения на электроды. При переходе электрона из электрода в молекулу, молекула заряжается и затрудняется переход следующего электрона (кулоновская блокада). В отличие от микроэлектронного транзистора, где затвор управляет плотностью носителей заряда в канале между истоком и стоком, затвор в молекулярном транзисторе меняет способность одного электрона перейти из электрода в молекулу и обратно путем изменения уровня энергии электрона в молекуле.

Как в наноэлектронике подходят к вопросу распространения электрона через структуру? Вероятность транспорта электрона через наноструктуру (молекулу) рассчитывается двумя способами:

- а) по формализму Ландауэра
- б) по формализму Каданова – Байма – Келдыша (в версии Майера), используемому, когда пролетающий электрон взаимодействует с молекулой (через электрон-фононное взаимодействие или через экситоны – возбужденные состояния электронов)

8.1 Формализм Ландауэра-Буттикера для электропроводности

8.1.1 Ток через баллистический проводник

Рассмотрим изображенную на рис. 8.1 систему из проводника с подсоединенными к нему двумя электродами.

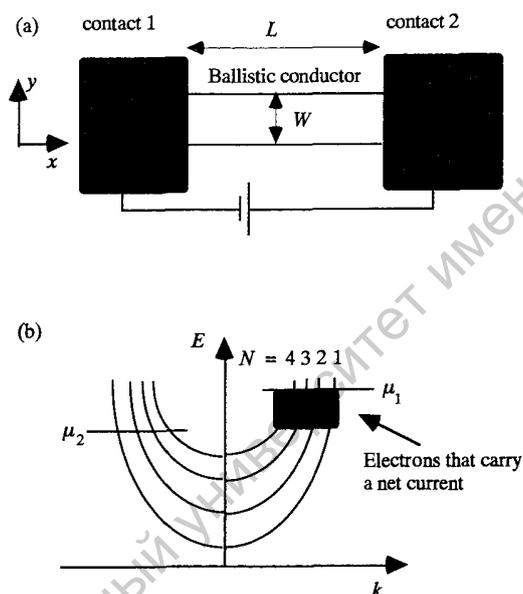


Рис. 8.1: (а) Проводник с подсоединенными к нему двумя электродами. (б) Дисперсионные кривые для различных поперечных мод (подзон) в проводнике. μ_1 и μ_2 - электрохимические потенциалы электродов 1 и 2 соответственно.

При укорачивании проводника, когда его длина становится много меньше средней длины свободного пробега электрона, $L \ll L_{free}$, проводимость проводника не становится бесконечно большой, но стремится к предельному значению G_c (интерференцией в этом случае мы пренебрегаем, так как $l_{relax} \rightarrow 0$).

Даже при отсутствии рассеяния электронов на дефектах (баллистический режим) у проводника существует сопротивление, как следствие контакта между проводником (молекулой) и электродом. Это сопротивление контакта равно G_c^{-1} . Ток в электроде проходит через бесконечное число поперечных

мод (подзон), а в проводнике - через конечное (хотя и очень большое) число мод, значит требуется перераспределение тока между токонесящими модами в контакте. Это и определяет ненулевое сопротивление контакта.

Электроды могут быть на много порядков более проводящими, чем проводник (молекула).

Приближение безотражательных электродов

Приближение безотражательных электродов означает, что электрон входит в электрод из проводника, не испытывая отражения обратно в проводник.

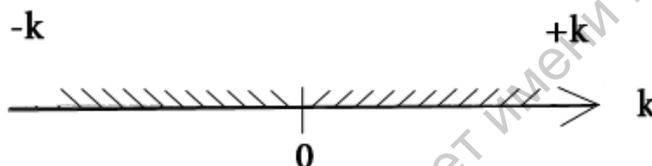


Рис. 8.2: Состояния электрона в проводнике.

$+k$ -состояния в проводнике заняты электронами, пришедшими из электрода 1; $-k$ -состояния в проводнике заняты электронами, пришедшими из электрода 2.

Квази - Ферми уровень F^+ для электронов, пришедших в проводник из электрода 1 (занимающих $+k$ -состояния), всегда равен электрохимическому потенциалу этого электрода, μ_1 (даже при приложении напряжения). Действительно, если мы путем подачи напряжения сместим электрохимический потенциал электрода 2 с μ_1 до μ_2 , это не повлияет на квази-Ферми уровень для электронов, приходящих из электрода 1 (и занимающих $+k$ -состояния), поскольку между электродом 2 и электронами, приходящими из электрода 1 не существует причинной связи. Поэтому электроны из электрода 2 не попадут в $+k$ -состояние. Аналогично, квази-Ферми уровень F^- для электронов, пришедших в проводник из электрода 2 (занимающих $-k$ -состояния), всегда равен электрохимическому потенциалу этого электрода, μ_2 . В силу всего выше сказанного ток при низких температурах будет определяться как ток, переносимый $+k$ -состояниями, лежащими в промежутке между μ_1 и μ_2 .

Ток

Ток в проводнике определяется наличием состояний, принадлежащих поперечным модам (подзонам). Каждая мода определяется дисперсионным соотношением (изображенным на рис. 8.1 (b)) с некоторой минимальной (обрезающей) энергией

$$\varepsilon_N = E(N, k = 0),$$

ниже которой данная мода не может проводить ток.

Число поперечных мод (подзон) с некоторой энергией E находится как число мод, у которых обрезающая энергия лежит ниже данной, $\varepsilon_N < E$:

$$M(E) = \sum_N \theta(E - \varepsilon_N),$$

где θ - Функция Хевисайда:

$$\theta(E - \varepsilon_N) = \begin{cases} 1, & \text{если } E > \varepsilon_N; \\ 0, & \text{если } E < \varepsilon_N. \end{cases}$$

Скорость движения электрона в однородном электронном газе, заполняющем проводник длиной L , $v = \frac{L}{\Delta t}$. Ток, переносимый этим электронным газом через одну моду,

$$I = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{e \cdot N}{\Delta t} = e \cdot \sum_k \frac{v_k}{L} = \frac{e}{L} \sum_k v_k f^+(E),$$

Где $f^+(E)$ - Ферми-функция распределения электронов по $+k$ -состояниям. Используя известное из волновой оптики соотношение между скоростью волны (а электрон - это волна) и ее частотой (и постулат Планка, $E = \hbar\omega$),

$$v = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k},$$

получаем

$$I = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E)$$

Предполагая периодические граничные условия и переходя от суммирования к интегрированию

$$\sum \rightarrow 2 \frac{L}{2\pi} \int dk,$$

получаем:

$$I = \frac{2e}{L} \frac{L}{2\pi} \int_k \frac{1}{h/2\pi} \frac{\partial E}{\partial k} dk = \frac{2e}{h} \int_{\epsilon}^{+\infty} f^+(E) dE.$$

Для многих мод:

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f^+(E) M(E) dE, \quad (8.1)$$

где $M(E)$ - число проводящих мод (подзон), лежащих выше обрезавшей энергии.

Из последней формулы видно, что ток, переносимый одной модой (через одну подзону)

$$I_0 = \frac{2e}{h} = 80 \frac{\text{nA}}{\text{meV}}$$

8.1.2 Формула Ландауэра для проводимости

При уменьшении размеров проводящей наноструктуры (молекулярного моста) наблюдаются следующие явления: 1) все больший вклад в сопротивление наноструктуры вносит сопротивление контактов; 2) с уменьшением ширины структуры, W , проводимость наноструктуры падает не линейно, но дискретными шагами, поскольку зависит от числа проводящих поперечных мод в проводнике (молекуле).

Оба этих явления включены в формулу Ландауэра для проводимости структуры, которая будет получена в этом разделе.

Предположим, что в контактах имеется M мод, а средняя вероятность того, что электрон, вошедший в один конец проводника из левого контакта, дойдет до другого конца проводника и выйдет в правый контакт, есть T . Также предположим, что электрон выходит из проводника в контакт без отражения (в приближении безотражательных контактов). Тогда $+k_x$ -состояния в контакте 1 будут заняты только электронами, приходящими из электрода 1, и, следовательно, их электрохимический потенциал будет равен μ_1 . Аналогично, $-k_x$ -состояния в контакте 2 будут заняты только электронами, приходящими из электрода 2, значит, их электрохимический потенциал будет равен μ_2 . Процессы релаксации устанавливают равновесие среди $+k_x$ -состояний и среди $-k_x$ -состояний, но не приводят к перераспределению электронов между двумя группами.

При $T = 0K$ ток течёт только в энергетическом диапазоне (μ_1, μ_2) . Входящий поток электронов из контакта 1 в проводник находится по

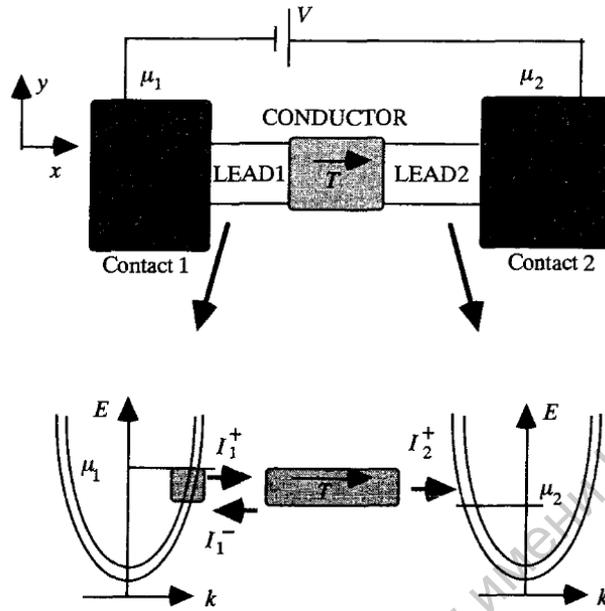


Рис. 8.3: Проводник (с вероятностью пролета электрона T), подсоединенный к двум электродам посредством контактов LEAD 1 и LEAD 2. Распределения входящих в проводник электронов по энергиям - ступенчатые функции.

уравнению (8.1) (при $M(E) = const$):

$$I_1^+ = \frac{2e}{h} M[\mu_1 - \mu_2]$$

Выходящий поток электронов из проводника в электрод 2 равен входящему потоку через контакт 1, умноженному на вероятность пролета электрона:

$$I_2^+ = \frac{2e}{h} MT[\mu_1 - \mu_2]$$

Остальная часть отражается обратно в контакт 1:

$$I_1^- = \frac{2e}{h} M(1 - T)(\mu_1 - \mu_2)$$

Тогда полный ток, текущий через любую точку устройства (а также во внешней цепи) будет

$$I = I_1^+ - I_1^- = I_2^+ = \frac{2e}{h} MT[\mu_1 - \mu_2]$$

Откуда проводимость проводящей структуры, G , будет

$$G = \frac{I}{\Delta V} = \frac{I}{(\mu_1 - \mu_2)/e} = \frac{2e^2}{h} MT, \quad (8.2)$$

Это и есть формула Ландауэра для проводимости, где T - средняя вероятность того, что электрон, вошедший в один конец проводника из левого электрода, дойдет до другого конца проводника и выйдет в правый электрод. При $T = 1$ получаем проводимость баллистического проводника (с учетом сопротивления контактов).

В общем случае вероятность пролета электрона (коэффициент трансмиссии) $T_n(E) = \sum_m \tau_{nm}(E)$ - это вероятность, что электрон, инжектированный в состояние (моду) n из левого электрода, пролетит через проводник и попадет в любое из m состояний (мод) в правом электроде.

8.1.3 Формула Ландауэра для тока при ненулевом напряжении

Вывод формулы Ландауэра (8.2) был упрощен предположением нулевой температуры, так что пролет электрона происходил только от контакта 1 к контакту 2, а обратный пролет отсутствовал. К тому же мы предполагали, что заряд переносился через одиночный энергетический канал вблизи уровня Ферми (см. рис. 8.1.3(b)). При $T \neq 0$ электронный транспорт происходит через множество энергетических уровней (каналов) $E \in (\mu_2 - k_b T, \mu_1 + k_b T)$ и у каждого уровня (канала) - своя передаточная функция $\bar{T} = T \cdot M$ (см. рис. 8.1.3(c)). Вывод формулы Ландауэра для тока при ненулевой температуре и ненулевом напряжении аналогичен выводу, проведенному в разд. 8.1.2, но в настоящем случае необходимо учесть инжектирование электронов из обоих электродов.

Поток электронов (на единицу энергии), входящих в проводник из контакта 1, находится по формуле

$$i_1^+(E) = \frac{2e}{h} M f_1(E)$$

тогда как входящий поток электронов из электрода 2 находится как (M' - число проводящих мод в электроде 2)

$$i_2^-(E) = \frac{2e}{h} M' f_2(E)$$

Часть тока i_2^- , отраженная от границы контакта 2 с проводником, есть

$$R' i_2^- \equiv (1 - T') i_2^-$$

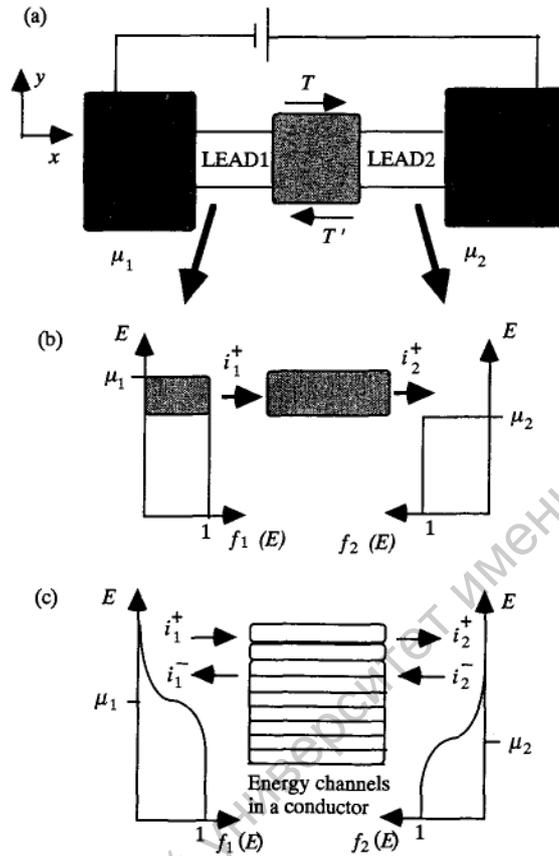


Рис. 8.4: (а) Проводник, подсоединенный к двум электродам посредством контактов. (б) Распределения входящих в проводник электронов по энергиям в обоих контактах при нулевой температуре. (с) Распределения электронов по энергиям в обоих контактах при ненулевой температуре.

Выходящий из контакта 2 (в электрод 2) поток электронов равен сумме прошедшей части тока i_1^+ и отраженной части тока i_2^- :

$$i_2^+(E) = T i_1^+(E) + (1 - T') i_2^-(E)$$

Выходящий из контакта 1 (в электрод 1) поток равен сумме прошедшей части тока i_2^- и отраженной части тока i_1^+ :

$$i_1^-(E) = T' i_2^-(E) + (1 - T) i_1^+(E)$$

Полный ток, текущий через любую точку устройства может быть найден

как ток через контакт 1, так и ток через контакт 2:

$$i(E) = \begin{cases} i_1^+(E) - i_1^-(E) \\ i_2^+(E) - i_2^-(E) \end{cases}$$

Используя первое определение тока и подставляя выражения для $i_1^+(E)$ и $i_1^-(E)$, получаем

$$\begin{aligned} i(E) &= i_1^+(E) - T' i_2^-(E) - i_1^-(E) + T i_1^+(E) = \\ &= T i_1^+(E) - T' i_2^- = \frac{2e}{h} M T f_1(E) - \frac{2e}{h} M' T' f_2(E) = \\ &= \frac{2e}{h} [M T f_1(E) - M' T' f_2(E)] \end{aligned}$$

Используя передаточную функцию $\bar{T} = TM$ в отсутствие неэластичного рассеяния (пренебрегая вертикальными переходами электронов между уровнями), получаем

$$i(E) = \frac{2e}{h} [\bar{T}(E) f_1(E) - \bar{T}'(E) f_2(E)]$$

Для случая одинаковых контактов $\bar{T}' = \bar{T}$, и полный ток через все уровни энергии будет

$$I = \int i(E) dE = \frac{2e}{h} \int \bar{T}(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (8.3)$$

Это и есть формула Ландауэра для тока при ненулевой температуре и ненулевом напряжении.

Также можно найти проводимость при ненулевой температуре в случае линейного отклика:

$$\begin{aligned} G_{\text{лин}} &= \frac{\Delta I \cdot e}{\mu_1 - \mu_2} = \frac{2e^2}{h} \int \bar{T}(E) \delta(E_f - E) dE \\ G_{\text{лин}} &= \frac{2e^2}{h} \bar{T}(E_f) \end{aligned}$$

8.1.4 Формализм Ландауэра - Буттикера

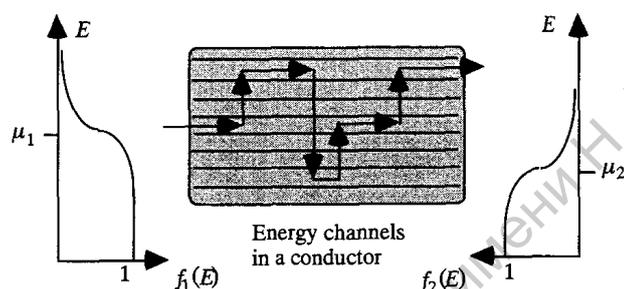
Для когерентного транспорта электронов ток (на единичный интервал энергии) через многотерминальный проводник находится по формуле Ландауэра - Буттикера:

$$i_p(E) = \frac{2e}{h} \sum_q \bar{T}_{pq}(E) [f_p(E) - f_q(E)], \quad (8.4)$$

где $\overline{T_{pq}}$ - передаточная функция для пролета электронов от электрода p к q , а $I_p = \int i_p(E)dE$.

Для некогерентного транспорта передаточная функция изменяется вследствие принципа запрета Паули и формализм Ландауэра - Буттикера может стать некорректным.

(a) Actual transport with inelastic scattering



(b) Idealized transport without 'vertical flow'

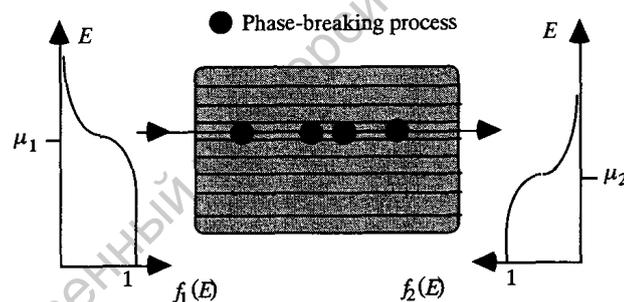


Рис. 8.5: (a) Неэластичный транспорт включает как 'вертикальный' так и 'продольный' поток. (b) В отсутствии вертикального потока неэластичный транспорт сводится к эластичному, но некогерентному транспорту.

Рассмотрим транспорт электронов через проводник, который намного длиннее длины фазовой релаксации (среднего расстояния, проходимого электроном, прежде чем он испытает неэластичное рассеивание, что приведет к уничтожению его когерентного состояния). Движение электрона будет как по вертикали, так и продольным, как показано на рис. 8.1.4 (a). Электрон будет распространяться когерентно по одному энергетическому каналу, затем испытает неэластичное рассеивание, приводящее к его переходу

на другой уровень, затем испытает еще одно рассеяние, и т.д. При этом принцип запрета Паули сделает некорректным полученную формулу для тока.

Ситуацию можно исправить, если предположить отсутствие вертикального движения электронов (когда электроны движутся по независимым энергетическим каналам), как показано на рис. 8.1.4 (b). При этом электроны могут испытывать процессы, приводящие к изменению фазы электронной волны. Такая модель называется когерентным транспортом с эластичным рассеиванием.

Таким образом, для когерентного транспорта электронов с эластичным рассеиванием пролет электронов от одного электрода до другого не является когерентным процессом, но на пути происходит изменение фазы электронной волны (меняется e^{kx}).

Формализм Ландауэра - Буттикера остается корректным для некогерентного транспорта электронов с эластичным рассеиванием, если трансмиссионные характеристики проводника однородны (все проводящие уровни одинаковы).

При низких температурах ($k_b T \ll \varepsilon_c$, где ε_c - корреляционная энергия), проводимость находится по формуле

$$G_{12} = \frac{2e^2}{h} \bar{T}_{12}(E_F)$$

8.2 Проводимость молекулы, подсоединенной к электроду

Рассмотрим проводимость молекулы, подсоединенной к электроду. Для этого соединим квантово-механический формализм с формализмом Ландауэра-Буттикера, введенным в предыдущем разделе.

При подсоединении молекулы к электроду ее дискретные уровни уширяются в непрерывный спектр состояний (аналогичный зонной структуре полупроводника) с некоторой плотностью состояний (DOS). Это уширение для абстрактной одно-уровневой молекулы обозначается константой связи γ . Для много-уровневой молекулы эта константа превращается в матрицу связи Γ , которая зависит от энергии входящего в молекулу электрона (эта матрица связи входит в передаточную функция в формуле Ландауэра (8.3)).

Введем матрицу τ , описывающую контакт, т.е. процесс "сцепления" молекулы с электродом (по сути эта матрица представляет собой собственную энергию электрода).

Тогда вместо уравнения Шредингера для изолированной молекулы, $E\psi = H\psi$, будет уравнение Шредингера для системы "молекула-электрод" (*открытой системы*):

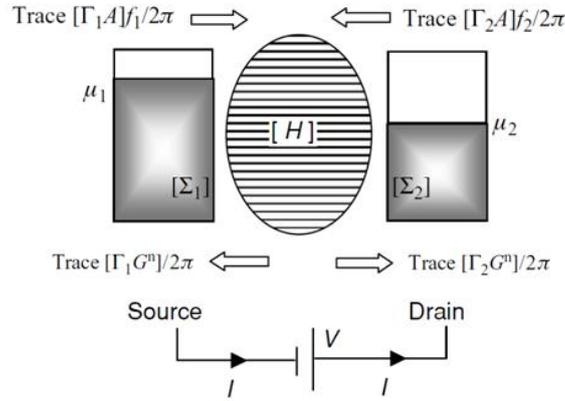


Рис. 8.6: Молекула, подсоединенная к электроду.

$$E \begin{Bmatrix} \psi_{\text{МОЛ}} \\ \Phi_{\text{ЭЛ}} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} H & \tau \\ \tau^+ & H_R \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \psi_{\text{МОЛ}} \\ \Phi_{\text{ЭЛ}} \end{Bmatrix},$$

где H_R - Гамильтониан электрода, H - Гамильтониан молекулы, τ^+ - матрица, эрмитово-сопряженная матрице τ , ψ и Φ - волновые функции электронов, соответственно, в молекуле и в электроде. Путем избавления от Гамильтониана электрода данное уравнение можно упростить до уравнения, описывающего только молекулу и её контакт с электродом:

$$E \vec{\psi} = [H + \Sigma] \vec{\psi} + \vec{S}, \quad (8.5)$$

где \vec{S} представляет собой возбуждение молекулы электронами, приходящими из электрода, а матрица собственной энергии Σ (см. разд. 5.2) - это добавка к Гамильтониану молекулы, включающая граничные условия, накладываемые на молекулу.

Выведем уравнение (8.5). Для этого рассмотрим молекулу, первоначально не соединенную с полубесконечным электродом. Электроны в электроде (рассматриваемом как резервуар электронов) имеют волновые функции Φ_R , подчиняющиеся уравнению Шредингера для изолированного электрода $[EI - H_R] \vec{\Phi}_R = \vec{0}$. Добавим формально малую добавку $i[\eta] \Phi_R$:

$$[EI_R - H_R + i\eta] \vec{\Phi}_R = \vec{S}_R, \quad (8.6)$$

где $[\eta] = 0^+[I]$ - малое положительное число, умноженное на единичную матрицу.

$i[\eta] \vec{\Phi}_R$ описывает удаление электронов из электрода, а \vec{S}_R представляет собой повторное введение электронов из внешних источников. Эти процессы необходимы для поддержания неизменного значения электрохимического потенциала электрода.

Переход от уравнения Шредингера закрытой системы к уравнению Шредингера открытой системы влечет за собой смену парадигмы. Для открытой системы энергия электрона, E , входящего в молекулу из электрода, перестает быть собственным значением Гамильтониана электрода, а становится независимой переменной, представляющей собой энергию возбуждения со стороны внешних источников. Для закрытой системы (изолированного электрода) волновые функции электрона $\vec{\Phi}_R$ являются собственными функциями Гамильтониана электрода $[H_R]$, которые отличны от нуля только в том случае, когда энергия соответствующего электрона в электроде совпадает с одним из собственных значений Гамильтониана $[H_R]$. Но для электрода, подсоединенного к молекуле, $\vec{\Phi}_R$ отличаются от 0 для всех значений энергии E с пиками около собственных значений Гамильтониана $[H_R]$, и ширина этих пиков зависит от бесконечно малой величины 0^- .

При сцеплении молекулы с электродом, электроны начнут переходить из электрода в молекулу, т.е. в ней появится волновая функция $\vec{\psi}$, которая, в свою очередь, возбудит рассеянные волны $\vec{\chi}$ (некоторые электроны в молекуле испытают столкновения с атомами и будут рассеяны на них). Результирующая волновая функция будет удовлетворять блочному уравнению Шредингера для системы молекула-электрод (H - Гамильтониан молекулы):

$$\begin{pmatrix} EI_R - H_R + i\eta & -\tau^+ \\ -\tau & EI - H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_R + \chi \\ \psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_R \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

Величины в уравнении (8.7) являются матрицами (кроме энергии электрона E) с соответствующими размерностями:

- гамильтониан электрода $[H_R]$, единичная матрица $[I_R]$ и матрица затухания $[\eta]$: $(R \times R)$
- гамильтониан молекулы $[H]$, единичная матрица $[I]$: $(d \times d)$
- гамильтониан контакта ("сцепления"), $[\tau]$: $(d \times R)$
- матрица, эрмитово-сопряженная гамильтониану контакта, $[\tau^+]$: $(R \times d)$
- волновые функции электронов в электроде $\vec{\Phi}_R$, $\vec{\chi}$, источник $[S_R]$: $(R \times 1)$

- волновая функция электрона в молекуле $\vec{\psi}: (d \times 1)$

В матрице уравнения (8.7) $R+d$ строк и такое же количество столбцов, а в изолированных вектор-столбцах - по $R+d$ элементов, что схематично представлено следующей схемой:

$$\begin{pmatrix} \vdots R & \vdots R \\ \vdots d & \vdots d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots R \\ \vdots d \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \vdots R \\ \vdots d \end{pmatrix}$$

Исключим $\{S_R\}$ из (8.7), используя (8.6):

$$\begin{cases} [EI_R - H_R + i\eta] \vec{\chi} - [\tau^+] \vec{\psi} = \vec{0} \rightarrow \vec{\chi} = [G_R \tau^+] \vec{\psi} \\ [EI - H] \psi - [\tau] \vec{\chi} = [\tau] \vec{\Phi}_R \end{cases}$$

где $G_R = [EI_R - H_R + i\eta]^{-1}$ - функция Грина изолированного электрода.

Подставляя $\vec{\chi}$ во второе уравнение, получаем

$$[EI - H - \Sigma] \vec{\psi} = \vec{S} \quad (8.8)$$

Доказательство:

Перемножим элементы матрицы уравнения (8.7):

$$\begin{cases} [EI_R - H_R + i\eta] (\vec{\Phi}_R + \vec{\chi}) - [\tau^+] \vec{\psi} = \vec{S}_R \Rightarrow [EI_R - H_R + i\eta] \vec{\chi} + \vec{S}_R - \tau^+ \vec{\psi} = \vec{S}_R \\ [EI - H] \psi - [\tau] (\vec{\Phi}_R + \vec{\chi}) = \vec{0} \rightarrow [EI - H] \psi - [\tau] \vec{\chi} = [\tau] \vec{\Phi}_R \end{cases}$$

Обозначим $[EI_R - H_R + i\eta] = [G_R]^{-1}$. Тогда первое уравнение системы будет выглядеть как

$$[G_R]^{-1} \vec{\chi} = [\tau^+] \vec{\psi}$$

Умножая его на $[G_R]$, получаем $\vec{\chi} = [G_R] [\tau^+] \vec{\psi}$,

Подставляя $\vec{\chi}$ во второе уравнение, получаем

$$[EI - H] \vec{\psi} - [\tau] [G_R] [\tau^+] \vec{\psi} = [\tau] \vec{\Phi}_R \rightarrow [EI - H - \Sigma] \vec{\psi} = \vec{S}, \quad (8.8)$$

где $\Sigma = \tau G_R \tau^+$ - собственная энергия электрода, а $\vec{S} = [\tau] \vec{\Phi}_R$ - возбуждение молекулы электронами, приходящими из электрода.

Матрицы Σ и S

Хотя размерность матрицы $[\tau] = (d \times R)$, матрица сцепления связывает только g элементов электрода, которые расположены вблизи молекулы. Следовательно, можно сократить матрицу до размеров $(d \times r)$:

$\Sigma = \tau g_R \tau^+$, где функция Грина поверхности g_R (размерами $(r \times r)$) представляет собой подмножество функции Грина объема электрода G_R , включая в себя всего лишь g точек поверхности, а $\vec{\varphi}_R$ представляет собой $(r \times 1)$ - подмножество волновых функций объема электрода $\vec{\Phi}_R$.

Для 1D проводника $\tau \longleftrightarrow -t_0$, $\varphi_R = -i2V \sin(ka)$, а функция Грина поверхности $g_R = \tau^{-1} \Sigma(\tau^+)^{-1} \longleftrightarrow -1/t_0 e^{ika}$

В представлении собственных функций Гамильтониан электрода диагонален. Следовательно, функция Грина электрода записывается через собственные значения матрицы \widehat{H}_R : $[G_R(E)] = \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{E - \varepsilon_1 + i0^-} & 0 \\ 0 & \frac{1}{E - \varepsilon_2 + i0^-} \end{array} \right]$ (??)

Σ и S находятся в виде бесконечных рядов по собственным функциям:

$$\Sigma_{ij}(E) = \sum_n \frac{[\tau]_{in} [\tau^+]_{nj}}{E - \varepsilon_n + i0^-}$$

$$S_i(E) = \sum_n [\tau]_{in} [\overrightarrow{\Phi}_R]_n$$

8.3 Молекула с двумя электродами

В изолированном электроде волновые функции электронов подчиняются уравнению Шредингера для изолированного электрода:

$$[EI - H_1 + i\eta] \overrightarrow{\Phi}_1 = \overrightarrow{S}_1 \quad (8.9)$$

$$[-H_2] \overrightarrow{\Phi}_2 = \overrightarrow{S}_2$$

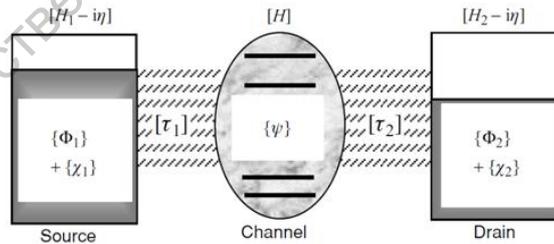


Рис. 8.7:

При контакте, электроны из электродов переходят в молекулу, т.е. в молекуле появляется волновая функция ψ , которая возбуждает рассеянные волны $\overrightarrow{\chi}_1$ и $\overrightarrow{\chi}_2$ в истоке и стоке (см. рис. ??)

Результирующая волновая функция удовлетворяет 3-блочному матричному уравнению Шредингера:

$$\begin{pmatrix} EI - H_1 + i\eta & -\tau_1^+ & 0 \\ -\tau_1 & EI - H & -\tau_2 \\ 0 & -\tau_2^+ & EI - H_2 + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 + \chi_1 \\ \psi \\ \Phi_2 + \chi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ 0 \\ S_2 \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

$$\vec{\chi}_1 = G_1 \tau_1^+ \vec{\psi}, \quad \vec{\chi}_2 = G_2 \tau_2^+ \vec{\psi} \quad (8.11)$$

где функции Грина изолированных электродов:

$$G_1 = [EI - H_1 + i\eta]^{-1}, \quad G_2 = [EI - H_2 + i\eta]^{-1} \quad (8.12)$$

Используя (8.11) для удаления $\vec{\chi}_1$ и $\vec{\chi}_2$ из среднего уравнения, получаем:

$$[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \vec{\psi} = \vec{S}, \quad [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] = G_{\text{мол}}^{-1} \quad (8.13)$$

$\vec{\psi} = [G] \vec{S}$, где $\Sigma_1 = \tau_1 G_1 \tau_1^+$, $\Sigma_2 = \tau_2 G_2 \tau_2^+$,
Соответствующие матрицы связи: $\Gamma_1 = \tau_1 A_1 \tau_1^+$, $\Gamma_2 = \tau_2 A_2 \tau_2^+$,
где спектральные функции $A_1 = i [G_1 - G_1^+]$, $A_2 = i [G_2 - G_2^+]$

Источники возбуждения (модулирующие впрыскивание электронов):

$$\vec{S} = \tau_1 \vec{\Phi}_1 + \tau_2 \vec{\Phi}_2 \quad (8.14)$$

Функция Грина молекулы: $G_{\text{мол}} = [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1}$

По уравнению (8.13) волновая функция электронов в молекуле $\vec{\psi} = G_{\text{мол}} \vec{S} \Rightarrow \vec{\psi} \vec{\psi}^+ = G_{\text{мол}} \vec{S} (G_{\text{мол}} \vec{S})^+ = G_{\text{мол}} \vec{S} \vec{S}^+ G_{\text{мол}}^+$.

$$\vec{S} \vec{S}^+ = (\tau_1 \Phi_1 + \tau_2 \Phi_2) (\Phi_1^+ \tau_1^+ + \Phi_2^+ \tau_2^+) = \tau_1 \Phi_1 \Phi_1^+ \tau_1^+ + \tau_2 \Phi_2 \Phi_2^+ \tau_2^+ + \tau_1 \Phi_1 \Phi_2^+ \tau_2^+ + \tau_2 \Phi_2 \Phi_1^+ \tau_1^+.$$

$\tau_1 \Phi_1 \Phi_2^+ \tau_2^+$ и $\tau_2 \Phi_2 \Phi_1^+ \tau_1^+$ приравниваем к 0, т.к. они физически не перекрываются.

Известно, что для волновых функций в электроде выполняется:

$$\Phi_1 \Phi_1^+ = \int f_1(E) \frac{A_1(E)}{2\pi} dE, \quad \Phi_2 \Phi_2^+ = \int f_2(E) \frac{A_2(E)}{2\pi} dE$$

Матрица плотности электронов в молекуле,

$$[\rho]_{\text{мол}} = \int \vec{\psi} \vec{\psi}^+ dE = \{ \langle \vec{\psi} | \vec{\psi}^+ \rangle \} = G \vec{S} \vec{S}^+ G^+ =$$

$$= G \tau_1 \Phi_1 \Phi_1^+ \tau_1^+ G^+ + G \tau_2 \Phi_2 \Phi_2^+ \tau_2^+ G^+ = \int \frac{dE}{2\pi} \{ [G \tau_1 A_1 \tau_1^+ G^+] f_1 + [G \tau_2 A_2 \tau_2^+ G^+] f_2 \} =$$

$$= \{ \tau_1 A_1 \tau_1^+ = \Gamma_1, \dots \} = \int \frac{dE}{2\pi} \{ [G \Gamma_1 G^+] f_1 + [G \Gamma_2 G^+] f_2 \}$$

$$= \int \frac{dE}{2\pi} \{ G [\Gamma_1 f_1 + \Gamma_2 f_2] G^+ \} = \int \frac{dE}{2\pi} [G^n] = [\rho],$$

где $[G^n]$ - функция Грина молекулы = $[G \Sigma^{in} G^+]$

Таким образом, функция Грина может быть интерпретирована как матрица электронной плотности молекулы.

Сравним с одноуровневой системой: $N(E) = \frac{\gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$

Следовательно, $[G^n] = G(\Gamma_1 f_1 + \Gamma_2 f_2)G^+$

8.4 Вывод формулы Ландауэра в рамках формализма неравновесных функций Грина-Келдыша (NEGF)

Применим формализм Каданова-Байма-Келдыша к электронному транспорту через молекулу.

Начнем с формулы для квантово-механического оператора тока

$$\hat{I} \equiv \frac{ie}{h} [\hat{H}_{\text{эл}} G^n - G^n \hat{H}_{\text{эл}}] \quad (8.15)$$

Используем выражение, получающееся из уравнения Дайсона:

$$G^R = [EI - \hat{H}_{\text{эл}} - \Sigma^R]^{-1}$$

и

$$G^A = [G^R]^+$$

$$[EI - \hat{H}_{\text{эл}}]_{ij} = \begin{cases} E - U(r_i) - t, & i = j \\ E_{ij}, & i = j = \pm 1 \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

$$G^n = G^R \Sigma^{in} G^A$$

Используя модель сильной связи, получаем для диагональных элементов ($j = i$)

$$[EI - H_{\text{эл}}]_{ii} = E - U - t$$

$$G^R [EI - H_{\text{эл}}] - G^R \Sigma^R = I \rightarrow G^R (E - U - t) - G^R \Sigma^R$$

$$\hat{I}(E) = \frac{ie}{h} [\Sigma^{ih} (G^R - G^A) - (\Sigma^R - \Sigma^A) G^n] \quad (8.16)$$

Таким образом, полученная формула для тока включает в себя приближение сильной связи.

Используя выражения для спектральной функции, $[G^R - G^A] = -iA$ и матрицы связи молекулы с электродом, $(\Sigma^R - \Sigma^A) = -i\Gamma$, формула (8.16) преобразуется в

$$\hat{I}(E) = \frac{ie}{\hbar}[-i\Sigma^{ih}A + i\Gamma G^n] = \frac{e}{\hbar}[\Sigma^{in}A - \Gamma G^n],$$

которая в нотации неравновесных функций Грина-Келдыша ($\Sigma^{in} = -i\Sigma^<$, $G^n = -iG^<$) выглядит следующим образом:

$$\boxed{\hat{I}(E) = \frac{-ie}{\hbar}[\Sigma^<A - \Gamma G^<]} \quad (8.17)$$

С другой стороны, используя $A = G^n + G^P$ и $i[\Sigma^> - \Sigma^<] = \Gamma = \Sigma^{in} + \Sigma^{out}$, получаем легко интерпретируемое выражение для тока:

$$\hat{I}_{op}(E) = \frac{ie}{\hbar}[-i\Sigma^{in}(G^n + G^P) + i(\Sigma^{in} + \Sigma^{out})G^n] = \frac{e}{\hbar}[\Sigma^{in}G^n + \Sigma^{in}G^p - \Sigma^{in}G^n - \Sigma^{out}G^n =$$

$$= \frac{e}{\hbar}[\Sigma^{in}G^p - \Sigma^{out}G^n],$$

где $\Sigma^{in}G^p$ показывает скорость входа электронов в молекулу, а $\Sigma^{out}G^n$ показывает скорость выхода электронов из молекулы.

Используя кинетическое уравнение Келдыша

$$G^< = G^R \Sigma^< G^A$$

и выражение для спектральной матрицы

$$A = G^R \Gamma G^A,$$

формула (8.17) преобразуется в (где индекс L обозначает величины, относящиеся к левому электроду)

$$(\hat{I})_{left} = -\frac{ie}{\hbar}[\Sigma_L^< G^R \Gamma G^A - \Gamma_L G^R \Sigma^< G^A] \quad (8.18)$$

След оператора тока \hat{I}_{op} равен полному потоку электронов на единицу энергии через поверхность S , окружающую проводник:

$$i(E) = Tr[\hat{I}] = \int \hat{I}(r, r, E) dr, \text{ где } \hat{I}(r, r, E) = \nabla J(r, E)$$

Тогда, применяя формулы (8.18) и (8.4), ток через молекулу, регистрируемый на левом контакте, будет (используя выражения для неравновесных матриц собственной энергии $\Sigma^< = i f_0 \Gamma$ и $\Sigma^> = -(1 - f_0) \Gamma$)

$$I_{left} = 2 \int i_L(E) dE = 2 \int \sum_{q=1}^2 Tr[\hat{I}] dE = \frac{2e}{h} \int \sum_{q=R,L} Tr[f_L \Gamma_L G^R \Gamma_q G^A - f_q \Gamma_L G^R \Gamma_q G^A] =$$

$$= \frac{2e}{h} \int dE [Tr[\Gamma_L G^R \Gamma_R G^A] (f_L - f_R) + Tr[\Gamma_L G^R \Gamma_L G^A] (f_L - f_L)]$$

Получаем:

$$I_{left} = \frac{2e}{h} \int \bar{T}_{L \rightarrow R} (f_L - f_R) dE$$

, где $\bar{T}_{L \rightarrow R} = Tr[\Gamma_L G^R \Gamma_R G^A]$ - передаточная функция (вероятность пролета электрона через одну проводящую моду молекулы, помноженная на число проводящих мод в молекуле).

Итак, исходя из уравнения для оператора тока $\hat{I}(E) = \frac{e}{h} [\hat{H}_{эл} G^< - G^> \hat{H}_{эл}]$ и кинетического уравнения Келдыша для корреляционной функции электрона в молекуле, нами получена формула Ландауэра для тока в приближении когерентного транспорта электронов (что совпало с формулой (8.1)). Напомним смысл входящих в эту формулу величин:

$$G^< = G^R \Sigma^< G^A$$

, где $G^R(t, t') = -i \langle [\psi, \psi^+]_+ \rangle (\forall t > t')$

$$G^A(t, t') = i \langle [\psi, \psi^+]_+ \rangle (\forall t < t')$$

$\Sigma^< \equiv i \Sigma^{in}$ - функция рассеивания электрона внутрь молекулы, $\psi(t)$ - волновая функция электрона.

8.5 Выражение оператора трансмиссии через функцию Грина для одномерного проводника

Оператор трансмиссии (передаточная функция) для правого и левого электродов выражается следующим образом (см. раздел 8.4)

$$\vec{T}(E) = Tr[\Gamma_1 G \Gamma_2 G^+] = Tr[\Gamma_2 G \Gamma_1 G^+] \quad (8.19)$$

Как простейший пример, выразим оператор трансмиссии через функцию Грина для одномерного проводника

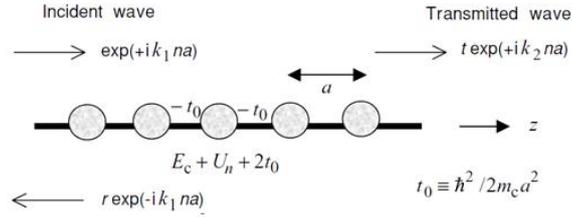


Рис. 8.8:

Падающая волна: e^{ik_1na} (вправо). Прошедшая волна: te^{ik_2na} . Отраженная волна: re^{-ik_1na} (влево).

Начинаем с уравнения Шредингера $[EI - H] \vec{\psi} = \vec{0}$, описывающего бесконечную систему (два полубесконечных электрода с конечной молекулу). Гамильтонианы контактов представляют собой полубесконечные матрицы. Чтобы избавиться от этого, модифицируют уравнение Шредингера:

$$[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \vec{\psi} = \vec{S} \quad (8.20)$$

$[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \vec{\psi} = \vec{S} \rightarrow \vec{\psi} = [G] \vec{S}$, где $G = [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1}$. Матрицы собственной энергии имеют по одному элементу $\Sigma_1(1, 1) = -t_0e^{ik_1a}$, $\Sigma_2(N, N) = -t_0e^{ik_2a}$, каждый из которых соответствует точкам присоединения электродов к молекуле. В векторе возбуждения электрода – также один элемент, соответствующий точке присоединения, на которую падает электронная волна:

$$S(1) = 2it_0 \sin(k_1a) = i\hbar V_1/a$$

По уравнению (8.20): $\vec{S} = [EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] \vec{\psi}$, $[EI - H - \Sigma_1 - \Sigma_2] = G^{-1} \Rightarrow \psi(N) = G(N, 1) S(1) \Rightarrow t = \psi(N) \Rightarrow$ скорость транспорта электронов из истока в сток через молекулу (функция трансмиссии) рассчитывается как

$$\vec{T}(E) = \frac{\text{прошедший ток}}{\text{пришедший ток}} = \frac{V_2 |\psi|^2}{V_1 |\psi_{\text{прих}}|^2} = \frac{V_2 |S(1)|^2 G(N, 1)^2}{V_1 |S_{\text{прих}}(1)|^2} = \frac{V_2}{V_1} |G(1, N)|^2$$

, где $G(1, N)$ – функция Грина молекулы.

Литература

- [1] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, 1962
- [2] Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б., Квантовая электродинамика, 4-е издание, М.: Наука, 1981
- [3] Дирак П.А.М., Принципы квантовой механики, изд. 2, пер. с англ., М.: Наука, 1979
- [4] Мессиа А., Квантовая механика, том 2, пер. с фр., М.: Наука, 1979
- [5] Мигдал А.Б., Теория конечных ферми-систем и свойства атомных ядер, М.: Наука, 1983
- [6] Шредингер Э., Избранные труды по квантовой механике, М.: Наука, Классики науки, 1976
- [7] S. Datta, Electronic Transport in Mesoscopic Systems, Cambridge University Press, 1997
- [8] S. Datta, Quantum Transport: Atom to Transistor, Cambridge University Press, 2005
- [9] Dugas R., A History of Mechanics, Neuchatel, Editions du Griffon, 1955
- [10] D.J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Pearson Prentice Hall; 2nd edition, 2004
- [11] H. Haug and A.-P. Jauho, Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer, 1996
- [12] R. Longo, B. Champagne, Y. Öhrn, Electron propagator theory and application, Theoretica Chimica Acta, Volume 90, Issue 5-6, pages 397-419, 1995

- [13] R.D. Mattuck, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, Dover Publications, 1992
- [14] J.V. Ortiz, Electron propagator theory: an approach to prediction and interpretation in quantum chemistry, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, Volume 3, Issue 2, pages 123–142, 2013

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского