# *ФУНКЦИЯ ГРИНА ДЛЯ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА*

*Знакомство с гриновскими функциями мы начнём с наипростейшей задачки – построения решений одноэлектронного уравнения Шрёдингера. Рассмотрим электрон, движущийся в электростатическом поле Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид (давайте договоримся не таскать за собой постоянную Планка: $\hbar = 1$)*

$$\Bigg[\underbrace{-\frac{1}{2m}\Delta}_{H_0} + v(\xi)\Bigg]\varphi(\xi) = \varepsilon\varphi(\xi) \qquad \text{или} \qquad (H_0 - \varepsilon)\varphi(\xi) = -v(\xi)\varphi(\xi)$$

*Зададим следующие граничные условия: волновая функция $\varphi(\xi)$ на поверхности куба со стороной $L$ и объёмом $V = L^3$ периодическая. На первой же лекции мы узнали, что решение последнего уравнения можно свести к решению такого вот интегрального уравнения*

$$\varphi(\xi) = -\int G(\xi, \xi'; \varepsilon) v(\xi')\varphi(\xi') d\xi'$$

*(кто всё ещё сомневается, может убедиться в этом непосредственной проверкой: «подставим-получим»), а функция Грина является решением следующего дифура*

$$(H_0 - \varepsilon) G(\xi, \xi'; \varepsilon) = \delta(\xi - \xi')$$

*и удовлетворяет тем же граничным условиям, что и функция $\varphi(\xi)$. Пусть $\varphi_k$ – собственные функции оператора $H_0$, а $\varepsilon_k$ – собственные значения, им отвечающие*

$$(H_0 - \varepsilon_k)\varphi_k = 0$$

*Допустим, что $\varphi_k$ удовлетворяет периодическим граничным условиям. Тогда (с учётом нормировки) имеем*

$$\varphi_k(\xi) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(ik \cdot \xi)$$

*Соответствующие собственные значения*

$$\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m}$$

*Волновой вектор $k$ принимает дискретные значения*

$$k = \frac{2\pi}{L}(n_1 e_1 + n_2 e_2 + n_3 e_3)$$

L - длина ребра куба

$e_1, e_2, e_3$ - единичные векторы, направленные вдоль рёбер куба

$n_1, n_2, n_3$ - целые числа

*Мы уже видели, что функция Грина выражается через $\varphi_k$:*

$$G(\xi, \xi'; \varepsilon) = \sum_k \frac{\varphi_k(\xi)\varphi_k^*(\xi')}{\varepsilon - \varepsilon_k}$$

*Подставьте в уравнение для функции Грина и убедитесь!*

*Подставляя выражение для $\varphi_k$, имеем*

$$G(\xi, \xi'; \varepsilon) = \frac{1}{V}\sum_k \frac{\exp[ik \cdot (\xi - \xi')]}{\varepsilon - \varepsilon_k} \equiv G(\xi - \xi'; \varepsilon)$$

*Обратите внимание на последнее равенство – из него следует, что ради простоты можно исследовать функцию $G(\xi; \varepsilon)$, удовлетворяющую уравнению*

$$(H_0-\varepsilon)G(\xi;\varepsilon)=-\delta(\xi)$$

*Предполагая квазинепрерывный спектр, можно перейти от суммы по волновым векторам* $k$ *(фактически, по* $n_1,n_2,n_3$*) к интегралу*

$$\sum_k \ldots=\sum_{n_1n_2n_3}\ldots\to\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\int\ldots dk_1dk_2dk_3=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\ldots d^3k$$

*В результате получим (модуль вектора обозначим «обрубленной стрелкой» - чёрточкой сверху)*

$$G(\xi;\varepsilon)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{\exp[i k\cdot\xi]}{\varepsilon-\varepsilon_k}d^3k=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\sin\Theta d\Theta\int_0^{\infty}\bar{k}^2d\bar{k}\frac{\exp\left[i\bar{k}\bar{\xi}\cos\Theta\right]}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}=$$

$$=\frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty}\frac{\bar{k}^2}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}d\bar{k}\int_{-1}^{1}\exp\left[i\bar{k}\bar{\xi}\cos\Theta\right]d\cos\Theta=\frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty}\frac{\bar{k}^2}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}d\bar{k}\frac{2\sin\left(\bar{k}\bar{\xi}\right)}{\bar{k}\bar{\xi}}=$$

$$=\frac{1}{2\pi^2\bar{\xi}}\int_0^{\infty}\frac{\bar{k}\sin\left(\bar{k}\bar{\xi}\right)}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}d\bar{k}=-\frac{1}{2\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\int_0^{\infty}\frac{\cos\left(\bar{k}\bar{\xi}\right)}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}d\bar{k}$$

*Введём вместо* $\varepsilon$ *новую переменную* $\tilde{k}$*:*

$$\varepsilon=\frac{\tilde{k}^2}{2m}$$

*Перепишем гриновскую функцию*

$$G(\xi;\varepsilon)=-\frac{1}{2\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\int_0^{\infty}\frac{\cos\left(\bar{k}\bar{\xi}\right)}{\varepsilon-\varepsilon_{\bar{k}}}d\bar{k}=-\frac{m}{\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\int_0^{\infty}\frac{\cos\left(\bar{k}\bar{\xi}\right)}{\tilde{k}^2-\bar{k}^2}d\bar{k}$$

*Заметим, что если* $\tilde{k}$ *действительное, то интеграл расходится. Если же* $\tilde{k}$ *– не вещественное, то и* $\varepsilon$ *– не вещественное. Учитывая, что под интегралом придётся иметь дело с* $\tilde{k}^2$*, удобнее сразу представить* $\varepsilon$ *в форме* $\varepsilon=\varepsilon'+i\eta,\quad \eta>0$*, а чисто вещественную часть* $\varepsilon'$ *в виде* $\varepsilon'=\dfrac{k'^2}{2m}$*. Продолжим упрощать*

$$G(\xi;\varepsilon'+i\eta)=-\frac{m}{2\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\int_0^{\infty}\frac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)+\exp\left(-i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k'^2-\bar{k}^2+2im\eta}d\bar{k}=$$

$$=-\frac{m}{2\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\left[\int_0^{\infty}\frac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k'^2-\bar{k}^2+2im\eta}d\bar{k}-\int_0^{-\infty}\frac{\exp\left(-i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k'^2-\bar{k}^2+2im\eta}d\left(-\bar{k}\right)\right]=$$

$$=-\frac{m}{2\pi^2\bar{\xi}}\frac{d}{d\bar{\xi}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k'^2-\bar{k}^2+2im\eta}d\bar{k}$$

***При вычислении таких интегралов полезной оказывается лемма Жордана: пусть*** $\chi(z)$ ***– функция, аналитическая в верхней полуплоскости, за исключением конечного числа особых точек, и стремится в этой полуплоскости к нулю при*** $|z|\to\infty$***. Тогда при*** $\bar{k}>0$***:***

$$\lim_{R\to\infty}\int_{C_R}\chi(z)\exp\left(i\bar{k}z\right)dz=0,$$

***где контур*** $C_R$ ***– полуокружность в верхней полуплоскости с центром в (0,0) и радиусом R.***

*Введём ещё одно обозначение* $\eta' \equiv \frac{m}{k'}\eta$, *с учётом которого рассматриваемый интеграл примет вид*

$$\int_{C_R} \frac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k'^2 - \bar{k}^2 + 2i\eta' k'} d\bar{k}$$

*Рассмотрим знаменатель подынтегрального выражения*

$$k'^2 - \bar{k}^2 + 2i\eta' k' = \left(k' - \bar{k} + i\eta'\right)\left(k' + \bar{k} + i\eta'\right) + \eta'^2 \approx$$

$$\approx \left(k' - \bar{k} + i\eta'\right)\left(k' + \bar{k} + i\eta'\right)$$

Простые полюсы

$$\bar{k}_{1,2} = \pm\left(k' + i\eta'\right)$$

*Один из полюсов лежит в верхней полуплоскости, другой – в нижней, тогда по теореме Коши имеем*

$$\int_{C_R} \frac{\left[\dfrac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k' + \bar{k} + i\eta'}\right]}{k' - \bar{k} + i\eta'} d\bar{k} = -\int_{C_R} \frac{\left[\dfrac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k' + \bar{k} + i\eta'}\right]}{\bar{k} - \left(k' + i\eta'\right)} d\bar{k} =$$

$$= -2\pi i \left[\frac{\exp\left(i\bar{k}\bar{\xi}\right)}{k' + \bar{k} + i\eta'}\right]\Bigg|_{\bar{k} = k' + i\eta'} = -\pi i \frac{\exp\left[i\left(k' + i\eta'\right)\bar{\xi}\right]}{k' + i\eta'}$$

*А для функции Грина*

$$G\left(\xi; \varepsilon' + i\eta\right) = +\frac{m}{2\pi^2 \bar{\xi}} \frac{\pi i}{k' + i\eta'} \frac{d \exp\left[i\left(k' + i\eta'\right)\bar{\xi}\right]}{d\bar{\xi}} = -\frac{m}{2\pi} \frac{\exp\left[i\left(k' + i\eta'\right)\bar{\xi}\right]}{\bar{\xi}}$$

*Устремим теперь* $\eta' \to 0$ *и получим*

$$\boxed{G\left(\xi, \xi'; \varepsilon\right) = -\frac{m}{2\pi} \frac{\exp\left[ik'\left|\xi - \xi'\right|\right]}{\left|\xi - \xi'\right|}}$$

*Подставьте этот результат в исходное уравнение и убедитесь в его справедливости.*
*Несколько замечаний вдогонку.*
*1. Сравним два выражения*

$$G\left(\xi, \xi'; \varepsilon\right) = \frac{1}{V}\sum_k \frac{\exp\left[ik \cdot \left(\xi - \xi'\right)\right]}{\varepsilon - \varepsilon_k} \qquad G\left(\xi, \xi'; \varepsilon\right) = -\frac{m}{2\pi} \frac{\exp\left[ik'\left|\xi - \xi'\right|\right]}{\left|\xi - \xi'\right|}$$

*Последнее – не удовлетворяет периодическим граничным условиям – здесь мы пожинаем плоды замены суммы интегралом.*

*2. Пришло время вспомнить, что (по какой-то причине), вводя малую мнимую часть* $i\eta$, *число* $\eta$ *мы считали положительным. Давайте отразим этот факт в обозначении полученной нами гриновской функции* $G^+\left(\xi; \varepsilon\right)$. *С таким же успехом мы могли бы считать* $\eta < 0$ *– и в этом случае важным оказался бы уже полюс* $K_3 = -k' - i\eta'$. *Выбирая* $\eta < 0$, *можно построить функцию* $G^-\left(\xi; \varepsilon\right)$, *комплексно сопряжённую к* $G^+\left(\xi; \varepsilon\right)$.

*3. Напомню, что мы рассматривали систему электронов, между которыми* ***нет взаимодействия****, поэтому гриновские функции, с которыми вы только познакомились, принято называть* ***свободными.*** *В обозначениях этот факт отражается с помощью индекса 0:* $G_0^{\pm}\left(\xi, \xi'; \varepsilon\right)$.

*4. Обратите внимание, что интегральное уравнение*

$$\varphi(\xi) = -\int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\varphi(\xi')d\xi'$$

*даёт только одно специальное решение уравнения*

$$(H_0 - \varepsilon)\varphi(\xi) = -v(\xi)\varphi(\xi)$$

*Чтобы построить общее решение необходимо добавить к найденному решению произвольное решение однородного дифура*

$$(H_0 - \varepsilon_k)\varphi_k(\xi) = 0$$

*Таким образом, общее решение рассматриваемого неоднородного дифура имеет вид*

$$\varphi(\xi) = \varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\varphi(\xi')d\xi'$$

*Это уравнение легко решить итерациями*

Нулевое приближение: $\varphi^{(0)}(\xi) = \varphi_{k'}(\xi)$

Первое (борновское) приближение: $\varphi^{(1)}(\xi) = \varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\varphi^{(0)}(\xi')d\xi'$

$$=\varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\varphi_{k'}(\xi')d\xi'$$

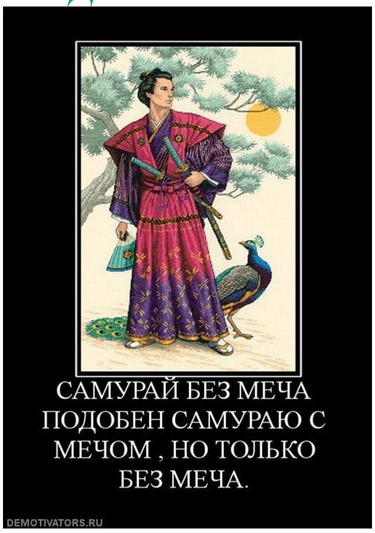
Второе приближение: $\varphi^{(2)}(\xi) = \varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)\varphi^{(1)}(\xi')d\xi' =$

$$= \varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\Big[\varphi_{k'}(\xi') + \int G(\xi',\xi'';\varepsilon)v(\xi'')\varphi_{k'}(\xi'')d\xi''\Big]d\xi' =$$

$$= \varphi_{k'}(\xi) + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')\varphi_{k'}(\xi')d\xi' + \int G(\xi,\xi';\varepsilon)v(\xi')G(\xi',\xi'';\varepsilon)v(\xi'')\varphi_{k'}(\xi'')d\xi''d\xi'$$

*Упражнение: выпишите третье приближение* $\varphi^{(3)}(\xi)$.

## *РАСПРОСТРАНИМ ПОНЯТИЕ ФУНКЦИИ ГРИНА НА ПРОИЗВОЛЬНЫЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ.*




*Стационарное уравнение Шрёдингера для произвольной системы имеет вид*

$$(H - \varepsilon)\varphi(\xi) = 0$$

*(как обычно, к дифуру прилагаются некоторые граничные условия на* $\varphi(\xi)$*). Как и ранее, через* $\varepsilon_j$ *обозначим собственные значения оператора* $H$*, отвечающие собственным функциям* $\varphi_j(\xi)$*. Предположим, что эти функции образуют полную ортонормированную систему функций. Функцию Грина рассматриваемой одноэлектронной системы определим как такое решение уравнения*

$$(H - \varepsilon - i\eta)G(\xi,\xi';\varepsilon + i\eta) = \delta(\xi - \xi')$$

*которое удовлетворяет тем же граничным условиям, что и решение* $\varphi(\xi)$ *($\eta$ – малое положительное число, которое в конце выкладок следует положить равным нулю). Проделав выкладки, в точности такие, как на первой лекции, получим*

$$G(\xi,\xi';\varepsilon+i\eta)=\sum_j \frac{\varphi_j(\xi)\varphi_j^*(\xi')}{\varepsilon-\varepsilon_j+i\eta}$$

*Отсюда с помощью условия ортонормировки приходим к*

$$\int G(\xi,\xi;\varepsilon+i\eta)\,d\xi=\sum_j \frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_j+i\eta}$$

*Сейчас мы в одном шаге от того, чтобы выразить*

## ***<u>ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ</u>***

*по шкале энергии через функцию Грина.*

*Напомню, что число одноэлектронных состояний, энергии которых лежат в пределах от $\varepsilon$ до $\varepsilon+d\varepsilon$, обозначаем через $g(\varepsilon)$. При этом предполагаем, что $d\varepsilon$ мало, и, в то же время, достаточно велико, чтобы этот интервал содержал большое число уровней. Предполагая квазинепрерывность энергетического спектра, переходим от суммирования по состояниям к интегралу*

$$\int G(\xi,\xi;\varepsilon+i\eta)\,d\xi=\int \frac{g(\varepsilon_n)}{\varepsilon-\varepsilon_n+i\eta}\,d\varepsilon_n$$

*Воспользуемся предельным соотношением Сохоцкого*

$$\lim_{\eta\to 0}\int G(\xi,\xi;\varepsilon+i\eta)\,d\xi=\lim_{\eta\to 0}\int \frac{g(\varepsilon_n)}{\varepsilon-\varepsilon_n+i\eta}\,d\varepsilon_n=-i\pi g(\varepsilon)+v.p.\int \frac{g(\varepsilon_n)}{\varepsilon-\varepsilon_n}\,d\varepsilon_n$$

*Берём мнимую часть левой и правой частей равенства, получаем*

$$\lim_{\eta\to 0}\mathrm{Im}\left[\int G(\xi,\xi;\varepsilon+i\eta)\,d\xi\right]=-\pi g(\varepsilon)$$

*Предельный переход проводится тривиально, в итоге приходим к соотношению, определяющему энергетическую плотность состояний*

$$\boxed{g(\varepsilon)=-\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left[\int G(\xi,\xi;\varepsilon)\,d\xi\right]}$$

*Хочется убедиться, что на знакомой местности такой метод подсчёта энергетической плотности состояний не породит патологий: опробуем эту формулу в наипростейшем случае, т.е. для системы свободных электронов:*

$$G(\xi,\xi';\varepsilon)=-\frac{m}{2\pi}\frac{\exp\left[ik'|\xi-\xi'|\right]}{|\xi-\xi'|}\Rightarrow \mathrm{Im}\left[G(\xi,\xi';\varepsilon)\right]=-\frac{m}{2\pi}\frac{\sin\left(k'|\xi-\xi'|\right)}{|\xi-\xi'|}$$

$$\lim_{\xi'\to\xi}\mathrm{Im}\left[G(\xi,\xi';\varepsilon)\right]=-\frac{mk'}{2\pi}\Rightarrow g(\varepsilon)=-\frac{1}{\pi}\int d\xi\lim_{\xi'\to\xi}\mathrm{Im}\left[G(\xi,\xi';\varepsilon)\right]=\frac{mk'}{2\pi^2}V=\frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2}\sqrt{\varepsilon}V$$

*Проверьте «дедовским» способом (суммируя все состояния, попавшие в октант сферы Ферми), что получена правильная энергетическая плотность числа состояний (см. Лекции 19-20 раздела «Элементы квантовой механики»).*

# ***ВРЕМЕННАЯ ФУНКЦИЯ ГРИНА***

*Рассмотрим временное уравнение Шрёдингера для электрона, движущегося в поле*

$$\left[H_0 + V(\xi,t) - i\frac{\partial}{\partial t}\right]\varphi(\xi,t) = 0$$

$$H_0 = -\frac{1}{2m}\nabla^2$$

*Это уравнение можно переписать в виде*

$$\left[H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]\varphi(\xi,t) = -V(\xi,t)\varphi(\xi,t)$$

*Как это делалось в ЛЕКЦИИ 1, этот дифур можно преобразовать в интегральное уравнение*

$$\varphi(\xi,t) = u(\xi,t) + \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\xi' dt' G_0(\xi-\xi',t-t')V(\xi',t')\varphi(\xi',t')$$

*Здесь* $u(\xi,t)$ *– произвольное решение уравнения*

$$\left[H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]u(\xi,t) = 0$$

*Рассуждая в духе предыдущих лекций, мы можем рассмотреть функцию Грина сего уравнения, как решение уравнения*

$$\left[H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]G_0(\xi,t,\xi',t') = -\delta(\xi-\xi')\delta(t-t')$$

*которое удовлетворяет граничным условиям, наложенным на* $\varphi(\xi,t)$. *Поскольку оператор*

$$\left[H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]$$

*не меняется при смещении начала отсчёта* $t$ *и* $\xi$, *то*

$$G_0(\xi,t,\xi',t') = G_0(\xi-\xi',t-t')$$

*Таким образом, можно ограничиться рассмотрением редуцированной функции Грина, удовлетворяющей уравнению*

$$\left[H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]G_0(\xi,t) = -\delta(\xi)\delta(t)$$

*Функция называется* ***свободной электронной временной функцией Грина.***
*Представляя её в форме*

$$G_0(\xi,t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int dk \exp(ik\cdot\xi)G_0(k,t)$$

*получим дифур для Фурье-образа свободной электронной временной функции Грина:*

$$\left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 - i\frac{\partial}{\partial t}\right]\frac{1}{(2\pi)^3}\int dk \exp(ik\cdot\xi)G_0(k,t) = -\delta(\xi)\delta(t)$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int dk \exp(ik\cdot\xi)\left[\frac{k^2}{2m} - i\frac{\partial}{\partial t}\right]G_0(k,t) = -\delta(t)\frac{1}{(2\pi)^3}\int dk \exp(ik\cdot\xi)$$

$$\boxed{\left[\frac{k^2}{2m} - i\frac{\partial}{\partial t}\right]G_0(k,t) = -\delta(t)}$$