

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ

На правах рукописи

САРРЫ АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

ТОЧНОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика

*Диссертационная работа, представленная на соискание
учёной степени кандидата физико-математических наук*

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
профессор Рудой Юрий Григорьевич

МОСКВА - 2017

Оглавление

Оглавление.....	2
Введение	4
Актуальность темы диссертации	11
Степень разработанности, цели и задачи	11
Наиболее существенные результаты и их новизна	11
Теоретическая и практическая значимость полученных результатов	12
Методология и методы исследования	12
Положения, выносимые на защиту.....	12
Степень достоверности и апробация	12
Структура и объем диссертации	13
1. Классическая часть диссертации.....	14
1.1. Термодинамические функции классических систем.....	14
1.1.1. Введение	14
1.1.2. Проблема аналитического вычисления энергии и давления тела	17
1.1.3. Определение неизвестного вида функции Φ	19
1.1.4. Попытка обобщения теоремы вириала.....	21
1.2. Использование опытных данных по урану для давления	23
1.2.1. Построение изотерм урана.....	23
1.2.2. Обсуждение изотерм	25
2. Квантовая часть диссертации	27
2.1. Введение	27
2.2. Динамическое среднее поле.....	28
2.2.1. Среднее поле. Аналитические методы вычисления Φ_G	28
2.2.2. Аналитические схемы упрощения решёточной проблемы Φ_G	30
2.2.3. Гамильтониан однопримесной задачи	33
2.2.4. Локальное приближение фурье-образов Φ_G	34
2.2.5. Состояния однопримесной задачи	35
2.3. Некоторые результаты аналитических вычислений	38
2.3.1. Результаты вычислений некоторых корреляционных функций	38
2.3.2. Явные выражения для мацубаровских (термодинамических) Φ_G рассматриваемой задачи.....	38
2.3.3. Некоторые простые выводы, относящиеся к случаю нулевой температуры.....	40
2.4. Теория возмущений для мацубаровской функции Грина с гамильтонианом однопримесной задачи. Уравнение Дайсона	42
2.4.1. Введение	42
2.4.2. Однопримесная задача (продолжение разд. 2.2.5.).....	43

2.4.3.	Ряд теории возмущений для мацубаровской ФГ	44
2.4.4.	Уравнение Дайсона	45
2.4.5.	Аналитическая схема точного решения по теории возмущений	46
	Заключение	48
	Список литературы	49
	Статьи автора	49
	Список цитированной литературы	49
	Приложения	52
	Математическое приложение к первому разделу	52
	Математическое приложение ко второму разделу	55

Введение

1. При решении прикладных задач, связанных с вычислением термодинамических параметров тела (кристалла), наибольший теоретический интерес представляет его *свободная энергия*, выражающаяся через логарифм его статистического интеграла (в классической статистике), либо через его статистической суммы (в квантовой статистике), что на практике почти никогда невозможно *точно* вычислить. Поэтому очень часто пытаются как-то вычислить давление тела и его внутреннюю энергию, что позволит с помощью формул термодинамики найти и свободную энергию в том же приближении. Кроме этого, и само давление также играет весьма важную роль в прикладных задачах, поскольку оно фактически дает уравнение состояния (УС) тела. В первом разделе диссертации аналитически находятся точные выражения для давления и внутренней энергии тела в рамках классической статистики.

Уравнением состояния данного тела обычно называют соотношение, связывающее между собой его давление, объём и температуру [9]. Наиболее часто используемыми в качестве независимых переменных искомым термодинамическим величин в аналитических расчётах оказываются объём-температура, либо давление-температура. Эти независимые переменные давления тела оказываются удобными и на практике, поскольку они легко поддаются непосредственному измерению (в отличие, например, от его энтропии). Однако, в этих независимых переменных *термодинамическими потенциалами* являются только две термодинамические функции – это свободная энергия $F(V, T)$ тела и его термодинамический потенциал $\Phi(P, T)$ [9]. Внутренняя энергия тела $E(V, S)$ и его тепловая функция $W(P, S)$, в явно указанных переменных, также являются термодинамическими потенциалами, но они неудобны в этих переменных на практике. Как E , так и W можно, разумеется, также выразить и через удобные на практике переменные V, T и P, T соответственно, используя термодинамические соотношения [9]:

$$E(V, T) = F(V, T) - T[\partial F(V, T) / \partial T]_V$$

$$W(P, T) = \Phi(P, T) - T[\partial \Phi(P, T) / \partial T]_P$$

но тогда они уже не будут термодинамическими потенциалами в этих переменных.

Соотношение $f_1(P, V, T) = 0$ иногда называют *термическим* УС тела, а соотношение $f_2(E, V, T) = 0$ – его *калорическим* УС, поскольку оно позволяет вычислить ещё и теплоёмкость изучаемой системы.

Внутренняя энергия $E(V, T)$ тела и его давление $P(V, T)$ связаны между собой *точным* дифференциальным выражением в частных производных первого порядка [9]:

$$(\partial E / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P(V, T) \quad (1)$$

Отсюда видно, что давление тела, даже заданное в явном виде $P(V, T)$, не даёт полных сведений о его термодинамических свойствах, поскольку его внутренняя энергия при этом может быть вычислена лишь с точностью до *произвольной* функции f от температуры:

$$E(V, T) = \int [T(\partial P / \partial T)_V - P] dV + f(T)$$

Кроме этого, и любое слагаемое в давлении, линейно зависящее от температуры, вообще не даёт вклада в энергию тела, так как оно просто выпадает из этого соотношения. Наконец, если энергия тела не зависит от его объёма, то давление тела будет линейной функцией его температуры, а если давление тела не зависит от его температуры (например, упругое давление), то его внутренняя энергия совсем просто выражается через это давление:

$$E_{elas}(V) = E_{elas}(V_0) - \int_{V_0}^V P_{elas}(V) dV$$

Итак, если свободная энергия тела найдена, то с её помощью можно получить все остальные термодинамические функции тела в классической и квантовой статистике [9], например, его внутреннюю энергию, энтропию тела, его давление, ... :

$$E(\gamma, t) = F(\gamma, t) - t(\partial F / \partial t)_\gamma; S(\gamma, t) = -(\partial F / \partial t)_\gamma; P(\gamma, t) = -(\partial F / \partial \gamma)_t; \dots \quad (2)$$

Кроме этого, *свободная энергия* тела $F(V, T)$ и его *термодинамический потенциал* $\Phi(P, T)$ **минимальны** в состоянии *термодинамического равновесия* при **любых изменениях** его состояния, если V, T (P, T) *остаются постоянными* при этих изменениях (при нулевой температуре эту роль играет *внутренняя энергия* тела).

В классической части диссертации рассмотрен лишь один случай, допускающий точное аналитическое вычисление свободной энергии тела в классической статистике, когда потенциальная энергия взаимодействия его частиц (структурных единиц) есть *однородная* функция. В общем же случае задача точного вычисления термодинамических параметров тела не решается ни в классической статистике (см., например, приближения Борна-Грина, приближение Кирквуда, разные цепочки, типа Боголюбов-Борн-Грин-Кирквуд-Ивон [10]), ни в квантовой теории (приближения Хартри, Хартри-Фока (ХФ), ХФ-Слетера, Кона-Шема ...).

В квантовой части диссертации, где рассчитываются термодинамические параметры металла (кристалла), проблема учета взаимодействия электронов *в исходной решетке* решается путем замены ее на N задач с одним лишь узлом, помещенным в резервуар *невзаимодействующих* между собой электронов из валентных электронов всех других узлов решетки, создающих *динамическое среднее поле* (**DMFT**-dynamical mean-field theory), (оно, это поле, теперь зависит от времени, поскольку этот узел может захватывать электроны из резервуара или отдавать их туда), которое как раз и действует на *электроны выделенного узла* решетки, то есть метод **DMFT** сводит исходную **многоузельную** (решёточную) задачу к, так называемым, **однопримес-**

ным (одноузельным) задачам (иначе этот подход называют еще *методом вложенного атома* – embedded – atom method). Следует еще отметить, что именно в связи с методом *DMFT*, особенно широкое распространение снова возродилось у метода функций Грина (*ФГ*), который в комбинации с методом *DMFT*, достаточно сильно упрощает проблему расчета различных термодинамических и квантово-механических свойств твердых тел.

Здесь, наверное, полезно будет напомнить, что, например, в приближениях Хартри или *ХФ* также рассматривается только один узел (одна ячейка в одноатомных кристаллах), но на границах ячейки ставятся периодические граничные условия, призванные учесть наличие и всех других ячеек кристалла, и во внутриячеечном приближении (наиболее часто используемом) рассматриваемая ячейка вообще не «общается электронами с внешним миром», то есть эти приближения не являются однопримесными задачами.

Теперь о формах *электростатических* взаимодействий в системе многих *одинаковых* частиц. Её стоит начать с *общего* замечания о том, что весьма распространенное словосочетание «*многочастичное* взаимодействие» обычно фактически означает, что энергия системы вычисляется с учетом только двухчастичных взаимодействий (и это будет *точная* ее энергия в случае *кулоновых*, либо *ньютоновых* сил), в отличие от *одночастичного* приближения, когда заряд (например, электрон) находится просто в каком-либо *внешнем* поле. Многочастичной энергией системы, при явном учете лишь двухчастичных взаимодействий всех её частиц, будет *точная* сумма $(e^2 / 2) \sum_{ij, j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, которую, однако, в случае *больших* систем, фактически и не-возможно *точно* вычислить.

Далее, можно перейти к обсуждению характера *электростатических* взаимодействий в системах многих *одинаковых* частиц и формах гамильтонианов, учитывающих эти взаимодействия.

Оператор энергии взаимодействия в этой системе (в адиабатическом и нерелятивистском приближениях) можно задать её гамильтонианом в общем виде так [11]:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a^{(1)} + \sum_{a>b} U^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{a>b>c} U^{(3)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \sum_{a>b>c>d} U^{(4)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d) + \dots \quad (3)$$

Здесь $\hat{H}_a^{(1)} = (-\hbar^2 / 2m) \Delta_a + U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$, причём первый член есть оператор кинетической энергии *a*-ой частицы системы, а второй член $U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$ есть её потенциальная энергия во *внешнем* потенциальном поле (например, если потенциальное поле, то есть поле, имеющее потенциал, создается неподвижным зарядом *Q* в точке *r*, потенциал которого есть $\varphi(r) = Q / r$, то потенциальная энергия частицы (с зарядом *q*) в этой точке этого поля есть $U(r) = q\varphi(r)$). Таким образом, $\hat{H}_a^{(1)}$ есть гамильтониан *одной* частицы системы, *движущейся* в некотором *внешнем* потен-

циальном поле $U(\mathbf{r})$. Остальные члены в (3) отвечают энергиям обычных *двухчастичных* взаимодействий в системе, *трёхчастичных* взаимодействий в системе, то есть таких, когда энергия взаимодействия трёх частиц рассматривается как *единая неделимая* энергия, то же относится и ко всем остальным многочастичным взаимодействиям. Обычно же из гамильтониана (3) берут только два первых члена (см. (3)), поскольку в случае *кулоновых* (либо *ньютоновых*) сил действует *точное* правило для энергий взаимодействия частиц системы, например

$$U^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = U^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + U^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + U^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4)$$

и так для остальных U (такое правило действует лишь тогда, когда $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ есть однородная функция минус первой степени всех своих координат). Но даже и в этом случае задача практически точно не решается (в случае больших систем) и её приходится (очень часто, и даже обычно) сводить к одночастичной задаче с гамильтонианом $\hat{H}_{eff}^{(1)} = (-\hbar^2 / 2m)\Delta_{\mathbf{r}} + U_{eff}^{(1)}(\mathbf{r})$, где $U_{eff}^{(1)}(\mathbf{r})$ – некая *эффективная* потенциальная энергия частицы в *самосогласованном* потенциальном поле, включающая в себя, кроме внешнего потенциала, ещё и некую усреднённую часть общей энергии *взаимодействия* всех частиц, то есть к задаче типа - «*частица во внешнем поле*»:

$$\hat{H}_{eff}^{(1)}\psi_j(\mathbf{r}) \equiv [(-\hbar^2 / 2m)\Delta_{\mathbf{r}} + U_{eff}^{(1)}(\mathbf{r})]\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}) \quad (5)$$

являющейся *основной* в теории многих взаимодействующих частиц. Для нулевого гамильтониана $H_a^{(1)}$ полную энергию системы легко вычислить, если выражение, типа (5), умножить на $\psi_j^*(\mathbf{r})$, просуммировать по j , проинтегрировать по $\mathbf{r}$ по объёму системы, и учесть, наконец, выражение для плотности $n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2$ частиц системы через их волновые функции $\psi_j(\mathbf{r})$ (см. ниже):

$$E \equiv E_{kin} + E_{pot} = \sum_j \int [\psi_j^*(\mathbf{r}')(-\hbar^2 / 2m)\Delta_{\mathbf{r}}\psi_j]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int U^{(1)}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_j \varepsilon_j \quad (6)$$

Здесь стоит особо отметить, что $\hat{H}_0^{(1)}$ не содержит энергии *взаимодействия* частиц между собой, и поэтому $E = \sum_j \varepsilon_j$. Выражение же $n(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2$ для плотности справедливо для любой системы одинаковых частиц, если её волновая функция $\Psi(q_1, \dots, q_N)$ является собственной для любого оператора $\hat{P}_{ij}$ перестановки любых двух её координат

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \pm\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N).$$

Забегая уже здесь вперед, надо отметить, что в теории ХКШ вообще нет понятия волновой функции *системы частиц* (поэтому выражение для $n(\mathbf{r})$ в эту теорию вводится *извне*), а функ-

ции, получаемые из уравнений КШ, не обладают реальным содержанием волновых функций отдельных частиц системы, как, например, в теории Хартри, ХФС, или ХФ.

Для получения более полного (то есть более точного) решения той же задачи только с двумя первыми членами выражения (3) прибегают к теории возмущений [12], либо, например, к методу двухвременных температурных ФГ [13] или ПАМ [13]. Однако, эти пути почти всегда оказываются достаточно сложными и громоздкими, как математически, так и чисто технически.

Возвращаясь к выбору вида гамильтониана из выражения (3) надо ещё иметь в виду, что, например, взаимодействие *целых атомов* в твёрдом теле, или *нуклонов в ядре* атома, уже не будет *кулоновским*, и тогда потребуются более сложная формула для расчёта энергии прямого взаимодействия трёх и более атомов (нуклонов), поскольку в этом случае выражение (4) (и аналогичные для большего числа частиц) не имеет места. Этот вопрос очень подробно обсуждается в нашей работе [14]. Там же имеется, хотя и приближённая (точной формулы, насколько авторам той работы известно, вообще нет, и нам тоже пока не удалось получить), но, по-видимому, предлагается *оригинальная* формула для расчёта *неделимой* энергии *электростатического некулоновского*, либо *ядерного*, взаимодействия N частиц во взятой группе:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2}(N-1)^{n+1}Q^2 \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\left| \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{r}_j - (N-1)\mathbf{r}_i \right|^n} \right\} \quad (7)$$

если они имеют один и тот же заряд Q . Эту формулу (она есть некий аналог формулы некулоновского электростатического взаимодействия двух атомов в твёрдом теле, предложенной Ленардом-Джонсом) можно применить и для расчета энергии ядерного взаимодействия, например, двух нуклонов в ядре атома дейтерия ${}_2H^1$, либо трех нуклонов в ядре атома трития ${}_3H^1$, то есть вычислить энергию связи этих ядер, где выражение $U_{123} = U_{12} + U_{13} + U_{23}$, в случае трех нуклонов, заведомо неприменимо. Чтобы убедиться в *разумности* и *непротиворечивости* этого довольно сложного выражения, можно обратиться к системе всего из трёх частиц.

Пусть в одноатомном кристалле, между атомами которого существуют коротко действующие силы отталкивания некулоновского характера, и слабые силы притяжения, типа некулоновских же сил Ван-дер-Ваальса (предположение о существовании сил разного знака необходимо для возможности существования самого кристалла), выделена группа из трёх атомов. При этом предполагается, что и любая другая тройка атомов кристалла в силовом отношении вполне идентична взятой тройке его атомов. Положительную часть энергии (то есть энергию отталкивания) центрального взаимодействия этой тройки атомов как целого, то есть энергию

именно трёхчастичного отталкивания трёх частиц, которую теперь невозможно записать в виде суммы трёх двухчастичных энергий, можно записать, по аналогии с потенциалом Леннарда-Джонса, в явном виде так:

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \frac{1}{2} \sum_{i < j; k \neq i, j} \frac{Q_i Q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_k|^n} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Q_1 Q_{23}}{|\mathbf{r}_{23} - \mathbf{r}_1|^n} + \frac{Q_2 Q_{13}}{|\mathbf{r}_{13} - \mathbf{r}_2|^n} + \frac{Q_3 Q_{12}}{|\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_3|^n} \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{Q_1 Q_{23}^{n+1}}{|Q_2 \mathbf{r}_2 + Q_3 \mathbf{r}_3 - Q_{23} \mathbf{r}_1|^n} + \frac{Q_2 Q_{13}^{n+1}}{|Q_1 \mathbf{r}_1 + Q_3 \mathbf{r}_3 - Q_{13} \mathbf{r}_2|^n} + \frac{Q_3 Q_{12}^{n+1}}{|Q_1 \mathbf{r}_1 + Q_2 \mathbf{r}_2 - Q_{12} \mathbf{r}_3|^n} \right\} \quad (8)
 \end{aligned}$$

Здесь приняты обозначения:

$Q_{ij} \equiv Q_i + Q_j$; $\mathbf{r}_{ij} = (Q_i \mathbf{r}_i + Q_j \mathbf{r}_j) / Q_{ij}$ – радиус-вектор электрического (массового) центра двух частиц с конечными зарядами (массами) Q_i и Q_j , которые взаимодействуют не по закону Кулона, так как предполагается, что $n \neq 1$ (чтобы $[U] = L^2 M T^{-2}$ теперь необходимо, чтобы было $[Q] = L^{(n+2)/2} M^{1/2} T^{-1}$ и тогда выражение для силы будет иметь в качестве коэффициента пропорциональности просто единицу, как и в формуле закона Кулона). Отличный теперь от единицы показатель степени n может быть найден только на основе *опытных* данных (как и в случае потенциала (1) Леннарда-Джонса).

Выражение (8) (по его виду можно понять каким образом оно получено), по-видимому, всё же схватывает главные черты истинно трёхчастичного взаимодействия, поскольку оно удовлетворяет, во-первых, основному требованию такого взаимодействия – оно должно зависеть *сразу* (одновременно) от всех трёх координат частиц, явным образом участвующих во взаимодействии, а не от их простой совокупности (как это будет в случае суммы трёх двухчастичных энергий), во-вторых, оно удовлетворяет и ещё двум необходимым требованиям:

- 1) если в выражении (8) убрать одну (любую) частицу, то оно перейдёт в некулоновское взаимодействие двух частиц $Q_i Q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^n$;
- 2) если же в выражении (8) убрать две (любые) частицы, то энергия взаимодействия, как и должно быть, обратится в нуль.

Эти два свойства формулы (8) являются следствием её неизменности (*inv*) относительно циклической перестановки индексов, нумерующих участвующие частицы.

Любое истинно многочастичное взаимодействие, то есть 4-частичное, 5-частичное, ... взаимодействие можно строить аналогично – к выражению (8) применимо рекуррентное правило: из выражения для энергии взаимодействия N частиц легко получить выражение энергии для $N+1$ частиц, то есть для N частиц формула (8) примет вид выражения (7). Во всём остальном тексте этой работы будут фигурировать лишь одночастичное приближение (частица во «внеш-

нем» потенциальном поле) и двухчастичное взаимодействие, являющееся *точным* в случае кулоновых или ньютоновых сил.

2. С 1964 г., то есть со времени выхода работы Хоэнберга и Кона [15], в которой они переформулировали вариационный принцип, касающийся точного функционала энергии $E_n[\Psi(Q)]$ от волновой функции (где явный вид $E_n[\Psi(Q)]$ точно известен), в терминах функционала $E_0[n(\mathbf{r})]$ плотности $n(\mathbf{r})$ электронов (где явный вид $E_0[n(\mathbf{r})]$ никому не известен и, как было показано выше, вообще не существует в виде точного функционала), очень широкое распространение получил метод, известный в научной литературе как ТФП. Хоэнберг и Кон утверждали, что, во-первых, все свойства основного состояния взаимодействующей электронной системы можно определить (неявно) только через ее электронную плотность $n(\mathbf{r})$ и, во-вторых, что ее энергия в этом состоянии является однозначным функционалом $E_0[n(\mathbf{r})]$ плотности. Однако, само точное аналитическое выражение функционала $E_0[n(\mathbf{r})]$ через аргумент $n(\mathbf{r})$ в ТФП оставалось, и, по-прежнему, остается, полностью неизвестным, что фактически означает, по меньшей мере, наличие внутренней незамкнутости этой теории.

На следующем этапе, из-за незамкнутости метода ТФП, ее авторам—Хоэнбергу, Кону и Шему (1964-1965 гг.) [15-17], все же, пришлось заняться поиском надлежащего вида уравнения Шредингера в одночастичном приближении, то есть уравнения вида:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r})$$

Теперь, однако, вся математическая трудность исходной проблемы вычисления многочастичной функции $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ из уравнения Шредингера $H\Psi = E\Psi$ оказывается «втиснутой» в задачу (неоднозначную) наиболее удачного конструирования эффективного одночастичного потенциала $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

3. Наконец, о достаточно широко бытующем мнении о том, что в ТФП удалось *точное* решение *многочастичной* задачи свести к решению *одночастичной* задачи, что заведомо не так, поскольку при точном рассмотрении многочастичной задачи в принципе не может быть одночастичных состояний (наверное, поэтому Кон [16] свои функции $\varphi(\mathbf{r})$ избегает называть одноэлектронными состояниями), а, следовательно, нет и обменно-корреляционных понятий. Здесь уместно напомнить классическую (в обоих смыслах!) [18] и квантовую задачу [19] *двух тел*: точное решение этих задач не сводится к решению для *двух* же невзаимодействующих тел, в отличие от аналогичной квантовой задачи, которая, как это ни странно, по теории ХКШ все же должна иметь и такое решение, поскольку в их теорию конкретное значение числа N частиц не входит.

Актуальность темы диссертации

Разработка *аналитических* методов для расчета термодинамических параметров твёрдых тел, в частности, кристаллов, всегда представляла собой одну из главных целевых задач аналитической термодинамики и статистической физики. В настоящей диссертации предпринята попытка приблизиться к *аналитическому* решению этой задачи, исходя из комбинации **точных** первопринципных термодинамических и нетермодинамических соотношений.

Степень разработанности, цели и задачи

В первом разделе диссертации рассматривается вопрос получения *аналитически точного и явного выражения* для свободной энергии тела в классической статистике, начатого в книге [9], но там оно получено с точностью до *неизвестной* функции $\varphi(\dots)$. В диссертации поставлена цель **найти явный вид** этой неизвестной функции.

Во втором разделе диссертации аналитически рассматривается вопрос введения *динамического среднего поля* в кристалле с гамильтонианом Хаббарда (для *ns*-зоны) в рамках вложенного атома, с последующим вычислением всех термодинамических функций кристалла, а также причинной, запаздывающей и опережающей функций Грина (ФГ). Некоторые результаты этого раздела диссертации сравниваются с известными, более точными, вычислениями, например, со спектральной плотностью уединенного атома (Хаббард, Изюмов-Курмаев), и антиферромагнетизм (Нагаока), при половинном заполнении атомной зоны основного состояния кристалла.

Наиболее существенные результаты и их новизна

В *классической* части диссертации – это получение *явного и точного* вида свободной энергии тела (*при условии*, что потенциал взаимодействия его структурных единиц является *однородной* функцией) в рамках классической статистики. Этот аналитический результат является весьма существенным и совершенно новым результатом настоящей работы.

В *квантовой* части диссертации таковыми результатами являются основные термодинамические параметры однопримесного гамильтониана и точные *запаздывающие* и *опережающие* его мацубаровские ФГ. Это стало возможным благодаря тому, что, во-первых, у выделенного узла имеется всего *четыре* двухэлектронных состояния, и, во-вторых, *точной* линеаризации (по возмущению) экспоненты от возмущающей части H'_j однопримесного гамильтониана $H_j = H'_j + H_j^0$:

$$\exp(\pm \beta H'_j) = ch(\sqrt{\lambda} \beta) \pm \lambda^{-1/2} sh(\sqrt{\lambda} \beta) \cdot H'_j, \text{ где } \lambda \equiv a_1 a_2 + a_3 a_4 \quad (9)$$

путём удачной перестройки бесконечных рядов (см. стр. 35). Здесь H'_j – возмущающая часть общего гамильтониана H_j . Этот **точный** аналитический результат, являясь здесь, по существу, *промежуточным*, вполне может иметь и *самостоятельное* значение.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Результаты по *классической* части дают возможность *аналитически* строить **всю** термодинамику классических систем.

Результаты по *квантовой* части позволяют вычислять, в приближении однопримесного гамильтониана, различные *макроскопические* параметры (энергия, различные средние, с учётом взаимодействия электронов на одном узле решётки, ...) и *микроскопические* величины (электронные энергетические спектры, плотности одноэлектронных энергетических состояний, ...).

Методология и методы исследования

Аналитические расчеты с использованием: метода характеристик (при решении дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных), теории возмущений для многих взаимодействующих тел, метода ФГ в теории многих взаимодействующих тел, теории динамического среднего поля и метода вложенного атома.

Положения, выносимые на защиту

1) *в классической части диссертации:*

- а) установление явного вида *неизвестной* функции φ , через которую выражается *точный* вид свободной энергии классического тела, полученный в книге [9].

2) *в квантовой части диссертации:*

- а) вычисление точных термодинамических параметров электронной системы для однопримесного гамильтониана, полученного путём специального усреднения одночастичной части невырожденного гамильтониана Хаббарда;
- б) точное вычисление запаздывающей и опережающей локальных мацубаровских ФГ для этого однопримесного гамильтониана;
- с) точное вычисление собственно-энергетической части $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$ локальной ФГ, фигурирующей в уравнении Дайсона для неё, по развитой здесь теории возмущений для однопримесного гамильтониана.

Степень достоверности и апробация

Результаты диссертации, опубликованы в журналах ФТТ и ЖТФ в 2010 - 2014 г..

Материал диссертации докладывался:

- 1) кафедра теоретической и математической физики НовГУ (г. Великий Новгород), апрель 2012 г. Зав. кафедрой - доктор физико-математических наук А.Ю. Захаров.
- 2) кафедра теоретической физики и механики РУДН (г. Москва), март 2013 г., апрель 2015 г. Зав. кафедрой - доктор физико-математических наук Ю.П. Рыбаков.
- 3) Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (г. Великий Новгород), май 2015.
- 4) кафедра теоретической физики МГУ (г. Москва), март 2017 г. Зав. кафедрой - акад. А.А. Славнов.
- 5) LIII Всероссийская конференция по проблемам динамики, физики частиц, физики плазмы и оптоэлектроники, РУДН (г. Москва), май 2017 г.
- 6) кафедра теоретической и математической физики НовГУ (г. Великий Новгород), сентябрь 2017 г. Зав. кафедрой - доктор физико-математических наук А.Ю. Захаров.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, двух разделов, относящихся к двум модельным случаям, заключения, математического приложения и списка литературы.

В первом разделе диссертации *аналитически точно* вычисляются термодинамические функции (ТФ) тела в рамках классической статистики.

Результаты этого раздела опубликованы в работе [20].

Во втором разделе диссертации ТФ *кристалла* вычисляются в рамках приближения «*вложенного атома*» (то есть путем введения *динамического среднего поля*), имеющим достаточно широкое распространение в периодической физической литературе (и особенно за рубежом) при аналитических рассмотрениях свойств сильно коррелированных электронных систем (СКС). Такое приближение для исходного кристалла получают путём сведения невырожденно-го гамильтониана Хаббарда для него к так называемому *однопримесному* гамильтониану кристалла.

Результаты этого раздела опубликованы в работах [21-22].

1. Классическая часть диссертации

1.1. Термодинамические функции классических систем

1.1.1. Введение

Р. Фейнман в своих лекциях по статистической механике [23] приводит замкнутые выражения для *внутренней энергии* и давления *классических* систем, то есть систем, термодинамические функции которых рассчитываются в рамках классической статистики:

$$E(V, T) = E_{kin}(T) + E_{pot}(V, T) = \frac{3}{2}RT + \frac{V}{2} \int U(r) n_2(r) 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

$$VP(V, T) = RT - \frac{V}{6} \int [rdU(r) / dr] n_2(r) 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

если потенциал $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ взаимодействия между двумя частицами таких систем можно представить как $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = U(r)$, и то же можно сделать с двухчастичной функцией распределения $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = n_2(r)$ частиц этих систем.

Таким образом, для построения термодинамики таких систем достаточно знать лишь $U(r)$ и $n_2(r)$. Однако, на деле попытка даже приближенного вычисления $n_2(r)$ оказывается весьма сложной задачей статистической физики, требующей, например, решения уравнения Борна-Грина для $n_2(r)$ хотя бы в приближении Кирквуда [23], то есть когда, например, трехчастичную функцию распределения частиц по их координатам $n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, появляющуюся в уравнениях движения для $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, можно представить в виде произведения $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n_1(\mathbf{r}_3)$, если точка $\mathbf{r}_3$ находится далеко от близко лежащих друг к другу точек $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

Здесь стоит отметить следующее. Хотя фактическое вычисление функций распределения частиц по их координатам, скоростям, ... и представляет собой, в общем случае, весьма сложную задачу статистической физики, но для этих целей всё же имеется *регулярный* метод – метод *кинетических уравнений*, тогда как для вычисления *потенциалов*, действующих в теле при его деформации, ничего подобного нет – в этом случае работает лишь метод *проб и неудач*, но, разумеется, следующих из каких-либо качественных физических соображений.

Если предположить, что в формулах (1) и (2) потенциальная энергия $U(r)$ есть *однородная* функция n -го порядка (степени) по r , то тогда интегралы из этих формул можно будет ис-

ключить, и получить явную связь между давлением, энергией и объёмом системы, то есть получить *теорему вириала* ($E = E_{kin} + E_{pot}$) [9,23]:

$$3PV = (n + 2)E_{kin} - nE \quad (3)$$

поскольку тогда $rdU(r)/dr = nU(r)$ по теореме Эйлера для *однородных* функций степени n .

В книге Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [9] (на стр.111) приводится решение задачи определения *общего вида свободной энергии* тела в *классической* статистике на основе соображений подобия (то есть масштабных преобразований типа $x \rightarrow x' = \lambda^m x$, где λ – произвольная постоянная, а значение числа m зависит от смысла x – координаты, импульса, объёма, температуры), если потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть *однородная* функция n – го порядка от их координат. Однако, *полного* решения этой задачи в книге [9] не получено. Полное её решение и составляет главную часть этого раздела диссертации, и в целях замкнутости изложения этого вопроса, здесь, вначале, полностью воспроизводится то решение, которое получено в книге [9].

Довольно интересный, хотя и приближённый, подход к вычислению *удельной* свободной энергии $F(V,T)$, то есть приходящейся на один ион решётки (*V-атомный* объём), и тоже в рамках классической статистики, развивается в работе Yi Wang [24]. Эта энергия записывается так:

$$F(V, T) = E_c(V) + F_{ion}(V, T) + F_{el}(V, T) + F_{mag}(V, T)$$

Наиболее важным и интересным представляется метод построения *потенциала среднего поля* (mean-field potential-MFP) в этой ионной решётке:

$$g(r, V) = \frac{1}{2} [E_c(R + r) + E_c(R - r) - 2E_c(R)]$$

где r есть отклонение иона решётки от своего равновесного положения, R есть постоянная решётки (в случае ГЦК-решётки $V = R^3 / 4$). Далее, он сравнивает некоторые свои теоретические результаты с опытными, например, свою ударную адиабату с опытной (для металла церия Ce), где имеется неплохое их согласие.

Возвращаясь к подходу [9] (являющегося *основным* в диссертации), а потому и к статистическому интегралу $Z = \int e^{-\frac{K(p)+U(q)}{T}} d\Gamma'$ (квантовая статистическая сумма есть: $Z = \sum_n e^{-E_n/T} = Sp(e^{-H/T})$), где $d\Gamma'$ означает интегрирование только по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела, в котором производится замена всех координат q на λq и всех импульсов p на $\lambda^{n/2} p$, где λ - произвольная постоянная. Если, теперь, одновременно заменить ещё и T на $\lambda^n T$, то подынтегральное выражение останется неизменным. При этом, однако, изменятся пределы интегрирования в фазо-

вом пространстве по координатам – линейные размеры области интегрирования изменятся в $1/\lambda$ раз, сама область интегрирования изменится в λ^{-3} . Поэтому, чтобы пределы интегрирования оставить прежними, надо ещё и объём V интегрирования заменить на $\lambda^3 V$. После всех этих замен интеграл умножится ещё на множитель $\lambda^{3N(1+n/2)}$ от преобразования координат и импульсов в $d\Gamma = dqdp / (2\pi\hbar)^s$, $s = 3N$ координат и столько же импульсов, если в системе имеется N частиц. Таким образом, получается, что при замене V на $\lambda^3 V$ и T на $\lambda^n T$ сам статистический интеграл Z приобретёт лишь множитель $\lambda^{3N(1+n/2)} Z$. Теперь уже можно подобрать и наиболее общий вид $Z(V, T)$, обладающий такими свойствами

$$Z(V, T) = T^{3N(1/n+1/2)} f(VT^{-3/n}) \quad (4)$$

где f есть произвольная функция одной переменной. Это легко проверить, если сделать здесь замену V на $\lambda^3 V$ и T на $\lambda^n T$. Тогда сама функция f не изменится, а перед ней появится лишь нужный множитель $\lambda^{3N(1+n/2)}$, что и соответствует теореме Эйлера.

Из выражения (4) теперь легко получить выражение для свободной энергии

$$\begin{aligned} F \equiv -T \ln Z &= -3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT \ln T + T f(VT^{-3/n}) = \\ &= -3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT \ln T + NT \varphi(VT^{-3/n} / N) \end{aligned} \quad (5)$$

которое приводится в книге [9], где число N введено в последнее слагаемое для того, чтобы свободная энергия $F(V, T)$ тела обладала должным свойством аддитивности. Возможность такой правки связана с тем, что свободная энергия F тела является *однородной функцией первого порядка* (точнее, первой степени) относительно любой из своих *аддитивных* независимых переменных, каковой и является в данном случае объём V тела. Поскольку же здесь $F = F(V, T)$, то у неё лишь одна независимая аддитивная переменная – это объём тела (*температура* же тела, как и его *давление*, постоянны вдоль тела, если оно находится в *термодинамическом равновесии*).

В выражении (5) для свободной энергии функция $\varphi(VT^{-3/n}) \equiv \ln f(VT^{-3/n})$ *неизвестная* функция одного аргумента $(V/N)T^{-3/n}$ (здесь стоит ещё отметить, что температура T в [9] измеряется не в кельвинах, а в энергетических единицах; поэтому, если T измерять в кельвинах, то в случае *одного моля* вещества можно сделать замену $NT \rightarrow RT$).

В этом разделе будет указан *аналитический* путь *конкретизации* функции φ в формуле (5), а с ним и полное решение задачи вычисления термодинамических функций классических систем для случая, когда потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть *однородная* функция n – го порядка от их координат. Этому содействовало предварительное изучение ос-

новой задачи термодинамики – попытки *аналитического* получения *термического* $P = P(V, T)$ и *калорического* $E = E(V, T)$ уравнений состояния тела для других (прикладных) целей.

1.1.2. Проблема аналитического вычисления энергии и давления тела

Эту проблему можно было бы решить аналитически, если бы удалось точно *замкнуть* точную же термодинамическую связь [9]:

$$T(\partial P / \partial T)_V = (\partial E / \partial V)_T + P(V, T) \quad (6)$$

и извлечь из нее *отдельные замкнутые* уравнения для давления и энергии. К сожалению, пока не видно как это сделать в *общем случае* [20,25]. Если, однако, рассматривать *классические* системы, или любые другие системы, для которых известен *явный вид* их *кинетической* энергии (поскольку в теореме вириала кинетическая энергия тела входит *дважды*), то *точное* уравнение (6) вполне можно *точно* же замкнуть. Для этой цели как раз и надо использовать теорему вириала для *классического* случая [9] (стр.112, формула (3)):

$$E + (3/n)PV = 3(1/2 + 1/n)NT \quad (7)$$

где учтена средняя кинетическая энергия $[(3/2) NT]$ частиц тела. Здесь, как и в их формуле (3), предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия частиц этой системы является *однородной* функцией n -го порядка. Из соотношения (7) сразу находятся изотермическая и изохорическая производные

$$(\partial E / \partial V)_T = -(3/n)[P + V(\partial P / \partial V)_T] \quad (8)$$

$$(\partial P / \partial T)_V = (nN / V)(1/2 + 1/n) - (n / 3V)(\partial E / \partial T)_V \quad (9)$$

нужные для замыкания соотношения (6). Теперь подставляя, поочередно, эти производные в основное термодинамическое соотношение (6), можно получить отдельные замкнутые уравнения для давления и энергии соответственно:

$$(\partial \ln P / \partial \ln T)_V + (3/n)(\partial \ln P / \partial \ln V)_T = (n - 3) / n \quad (10)$$

$$(\partial \ln E / \partial \ln T)_V + (3/n)(\partial \ln E / \partial \ln V)_T = 1 \quad (11)$$

Здесь соотношение (10) получается прямой подстановкой соотношения (8) в соотношение (6), тогда как соотношение (11) требует двукратного использования теоремы вириала (7): один раз для исключения давления из (6), второй же раз надо просто использовать выражение (9).

Эти линейные уравнения в частных производных первого порядка суть параболического типа во всей области изменения их аргументов, поскольку их дискриминант тождественно равен нулю. Они могут решаться либо методом разделения переменных V и T , либо же методом характеристик (в последнем случае переменные V и T у энергии $E(V, T)$ и давления $P(V, T)$ перепутываются). В диссертации используются решения уравнений

$$(\partial \ln P / \partial \ln t)_V + (3/n)(\partial \ln P / \partial \ln \gamma)_T = (n - 3) / n \quad (12)$$

$$(\partial \ln E / \partial \ln t)_V + (3/n)(\partial \ln E / \partial \ln \gamma)_T = 1 \quad (13)$$

от *безразмерных* аргументов $t \equiv T / T_0$, $\gamma \equiv V / V_0$, полученные методом характеристик [26]. При этом, однозначные решения уравнений (12)-(13) строятся путем задания *краевых* условий типа: $P(\gamma, t_0) \equiv f_1(\gamma)$ или *начальных* условий типа $P(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_1(t)$, и аналогично для энергии $E(\gamma, t_0) \equiv f_2(\gamma)$ или $E(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_2(t)$ соответственно, то есть поверхность, например, $P(\gamma, t)$ в координатах P, γ, t должна проходить через кривую $f_1(\gamma)$ в координатах γ, f_1 .

Общий вид решений уравнений (12) и (13), при использовании соответствующих начальных условий, найденных этим методом (см. приложение), суть ($\gamma_0 = t_0 = 1$):

$$P(\gamma, t) = f_1[\gamma t^{-3/n}] \cdot t^{(n-3)/n}; \text{ при условии } P(\gamma, t_0) \equiv f_1(\gamma) \quad (14)$$

$$P(\gamma, t) = \tilde{f}_1[\gamma^{-n/3} t] \cdot \gamma^{(n-3)/3}; \text{ при условии } P(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_1(t) \quad (15)$$

$$E(\gamma, t) = f_2[\gamma t^{-3/n}] \cdot t; \text{ при условии } E(\gamma, t_0) \equiv f_2(\gamma) \quad (16)$$

$$E(\gamma, t) = \tilde{f}_2[\gamma^{-n/3} t] \cdot \gamma^{n/3}; \text{ при условии } E(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_2(t) \quad (17)$$

На Рисунке 1 (Приложения) показана область *однозначных* решений уравнения (12) и его начальная τ_a , и конечная τ_b характеристики в плоскости (γ, t) , которыми ограничена эта область. Уравнения характеристик уравнения (12) имеют вид (см. Математическое приложение к первому разделу):

$$t(\gamma, \tau) = (\tau / \gamma)^{1/\kappa_1} = (\gamma / \tau)^{n/3}, \quad \gamma = V / V_0 = \rho_0 / \rho \quad (18)$$

Здесь решение (14), и характеристики (18) взяты из работы [20] при замене буквы κ_1 , которая фигурирует в аналогичном уравнении (14^a) работы [20] (там перед κ_1 стоит отрицательный знак) на $(-3/n)$, фигурирующей в уравнении (12) (здесь перед $3/n$ стоит положительный знак). В этом случае уравнение (12) и уравнение (14^a) из [20] совпадают.

Такой же общий вид имеют и характеристики уравнения (15) для внутренней энергии.

В решениях (14) и (16) граничные кривые $f_1(\gamma)$ и $f_2(\gamma)$ можно задавать какими-либо *точными* аналитическими функциями, и тогда полные решения $P(\gamma, t)$ и $E(\gamma, t)$ также будут *точными* (правда, такие решения могут представлять, скорее всего, только *академический* интерес), однако, более *важно* эти граничные функции брать из опытов (например, для давления функция $f_1(V)$ представляет собой опытную комнатную ($T = T_0 \approx 300\text{K}$) изотерму при статическом измерении сжимаемости тела на алмазных наковальнях), и тогда полные решения могут представлять и *практический (прикладной)* интерес.

Ниже приводится опытная комнатная изотерма урана по данным работы [27], и её аналитическое представление, предложенное там же. Мы немного упростили эту форму (с отклонением от предложенного в [27] не более, чем на *один* процент (Рисунок 1), поскольку в данном случае все это может иметь лишь *методический* интерес, так как *реальные* потенциалы в твердых телах никогда не бывают *однородными* функциями своих независимых переменных, и по своей формуле, опять же *в качестве примера*, построили несколько изотерм урана (Рисунок 2), выбрав для этого потенциал Леннарда-Джонса, и теорему вириала в форме, представленной в работе [20], то есть при замене n , фигурирующей в теореме вириала (7), на соответствующий эффективный порядок однородности $\sum_n n$, полученный в работе [20] для потенциала Леннарда-Джонса.

1.1.3. Определение неизвестного вида функции φ

Теперь интересно сравнить решение (16) с выражением (5) (либо с (3) из [9]) – аргумент у функции f_2 из формулы (16) можно заменить на аргумент функции φ из формулы (5) (поскольку, решение (14) для энергии тоже можно записать в виде $f_2[\gamma t^{-3/n}] \cdot t = N f_2[\gamma t^{-3/n} / N] \cdot t$, так как и E , в отличие от P и T , обладает теми же свойствами по отношению к своим аддитивным переменным, что и свободная энергия F).

Так как функция f_2 может быть определена и из *опыта* (а не только задаваться *произвольно* аналитическими выражениями), то возникла мысль попытаться выразить *неизвестную* функцию $\varphi(\kappa)$ через эту функцию $f_2(\kappa)$, где $\kappa \equiv \gamma t^{-3/n} / N$.

Для дальнейшего удобно и выражение (5) для F , полученное в [9], записать в безразмерных переменных γ и t , как это записаны решения (14)-(17) (тогда, кстати, и под знаком логарифма не будет стоять *размерная* переменная, что, строго говоря, совершенно бессмысленно):

$$\begin{aligned} F(\gamma, t) &= -3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT \ln T + NT \varphi(\gamma t^{-3/n} / N) = \\ &= -3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) Nt \ln t + Nt \varphi(\gamma t^{-3/n} / N) \end{aligned} \quad (19)$$

Теперь, используя выражение (19) для F , выражение (16) для энергии, а также термодинамические соотношения, содержащие свободную энергию, можно получить *уравнение* для $\varphi(\kappa)$ только через *задаваемую* функцию f_2 . Результат будет иметь вид:

$$\varphi(\kappa) = \varphi(\kappa_0) + \frac{n}{3} \int_{\kappa_0}^{\kappa} f_2(\kappa) d\kappa / \kappa - an \ln(\kappa / \kappa_0) \quad (20)$$

поскольку:

$$(\partial \varphi / \partial \kappa) = (E - 3a Nt)(n / 3 N t \kappa) = (n f_2 / 3) - (an / \kappa) \quad (20^a)$$

$$E(\gamma, t) = t f_2[t^{-3/n} \cdot \gamma] = N t f_2[\gamma t^{-3/n} / N] = N t f_2(\kappa) \quad (20^b)$$

где введены обозначения: $\kappa \equiv \gamma t^{-3/n} / N$; $a \equiv (1/2 + 1/n)$.

В выражении (20), однако, имеется одна трудность: если в качестве κ_0 взять его значение при *нормальных* условиях $(\kappa_0)_{\text{норм. усл.}} = \gamma_0 t_0^{-3/n} / N = 1/N = 0$ (так как $\gamma_0 = 1, t_0 = 1$), то $\varphi(\kappa_0) = \varphi(0)$ (так как в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$) остаётся *неопределённой* величиной. Поэтому разумный выход состоит в том, чтобы положить $\varphi(0) = 0$.

Если же значение κ_0 взять при $T=0$, то из выражений (19) и (20^b) следует $\lim_{T \rightarrow 0} \varphi(\kappa) = \lim_{T \rightarrow 0} f_2(\kappa)$, но при этом $\kappa_0 = \lim_{T \rightarrow 0} [(\gamma / N)(T / T_0)^{3/|n|}] = 0$ (при отрицательных n) и логарифм в выражении (20) расходится.

Однако, уравнение для φ проще получить, используя выражение (14) с функцией $f_1(x)$ (здесь введено обозначение $\gamma t^{-3/n} \equiv x$), к тому же, функция $f_1(\gamma, t_0)$ есть *изотерма*, хорошо известная из *опытов*, например, для некоторых металлов (правда, при этом аргументы у $\varphi(\kappa)$ и $f_1(x)$ будут *разными*). Тем не менее, комбинация формулы для давления через свободную энергию $[(\partial F / \partial \gamma)_t = -P(\gamma, t)]$ по формуле (19), с давлением по решению (14), то есть с выражением $P = f_1(x) t^{(n-3)/n}$, приведёт к *уравнению* для искомой функции $\varphi(\kappa)$:

$$t^{(n-3)/n} (d\varphi / d\kappa) = f_1(x) t^{(n-3)/n}$$

То есть

$$\varphi(\kappa) = \varphi(\kappa_0) - \int_{x_0}^x f_1(x) dx = 3[a - (x_0 / n) f_1(x_0)] - \int_{x_0}^x f_1(x) dx \quad (21)$$

где формула для давления через F приравнена давлению по решению (14). Теперь в выражении (21) для определения $\varphi(\kappa)$ вообще нет никаких неопределённостей, поскольку даже и $f_2(\kappa_0)$ можно выразить через $f_1(x_0)$. Действительно, используя термодинамическую формулу

$$E(\gamma, t) = F(\gamma, t) - t(\partial F / \partial t)_\gamma = 3Nt[a - (\kappa / n) f_1]; \quad S = -(\partial F / \partial t)_\gamma \dots$$

совместно с решением (14), легко иметь:

$$f_2(\kappa) N t = 3Nt[a - (\kappa / n) f_1(x)] \rightarrow f_2(\kappa) = 3[a - (\kappa / n) f_1(x)] \quad (22)$$

для любых κ , в том числе и для κ_0 . Таким образом, получена простая связь между функциями f_2 и f_1 . Функцию же $f_1(\gamma)$ гораздо проще определять из опыта, чем $f_2(\gamma)$. Поэтому определять $f_2(\gamma)$ можно (и нужно) используя соотношение (22).

Итак, получено *полное* решение задачи определения общего вида свободной энергии $F(\gamma, t)$ тела в классической статистике, чего не было сделано в [9]. Теперь, с её помощью мож-

но получать все остальные термодинамические функции тела в рамках классической статистики [9]: внутреннюю энергию, давление, энтропию и другие ТФ.

К сожалению, сами эти решения, то есть выражения (14), (16) и (21), где фигурирует степень n однородности потенциальной энергии, мало пригодны для *практических* целей, поскольку в *практических расчётах* почти не встречаются потенциалы, являющиеся *однородными* функциями, исключая лишь *фундаментальные*: ньютоновский потенциал ($n = -1$), кулоновский ($n = -1$) и еще потенциал малых колебаний ($n = 2$)¹. Однако, на практике (особенно при рассмотрении *квантовых* систем) обычно важны потенциалы, которые представляют из себя *смесь* потенциалов разного порядка однородности (они используются в качестве затравочных потенциалов в твёрдых телах при расчетах их термодинамических функций), и самым простым примером такого потенциала является широко используемый в твёрдом теле центральный потенциал Леннарда-Джонса [23] $U(r) = A/r^{12} - B/r^6$, где A и $B > 0$, который должен описывать *электростатическое* взаимодействие между *нейтральными* атомами (молекулами и другими структурными единицами) тела. Что же касается, например, также широко используемого центрального потенциала Слэтера [23] $U(r) = \exp(c_1 r) - c_2 / r^6$, особенно широко используемого в твёрдом теле для тех же целей, то он вообще является смесью неоднородной (экспоненциальной) и однородной функций. Теорема же вириала (7) из [9], как и более общая теорема вириала (2) из той же книги [9] (см. стр.112), выведены для самого простого случая *однородных* (но не обязательно центральных) потенциалов. Ниже будет изложена попытка обобщения теоремы вириала (7) на случай потенциалов, являющихся *смесью* разных однородных центральных потенциалов, фактически используемых (в роли *затравочных*) в расчётах термодинамических характеристик твердых тел при их нагружении.

1.1.4. Попытка обобщения теоремы вириала

Обычно теорему вириала выводят [23,9], следуя Р.Клаузиусу, на основе анализа вириала системы $\sum_i \mathbf{r}_i [\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) / \partial \mathbf{r}_i]$, в предположении, что потенциал является лишь однородной функцией заданного порядка однородности. В Приложении к работе [25] помещено формальное обобщение теоремы вириала на случай *центрального* потенциала, являющегося смесью, *отличных от нуля*, потенциалов разного порядка (степени) однородности:

$$U(r) = \sum_n U_n(r) = \sum_n A_n / r^n; A_n \neq 0 \quad (23)$$

¹ Правда, можно попытаться использовать точный результат (21) для построения термодинамики Солнечной системы (или даже всей Вселенной), поскольку здесь с однородностью потенциальной энергии нет проблемы, но эти системы *пространственно* неоднородны, то есть возникнут проблемы с введением таких экстенсивных величин, как, например, их свободная энергия, энтропия, ..., хотя в работе [28] сделано обобщение ТВ и на случай таких же систем, но их сколько-нибудь подробное рассмотрение выходит за рамки этой диссертации.

Потенциалы типа (23) часто встречаются при рассмотрении *квантовых* систем, хотя в классических системах их, по-видимому, нет. Но здесь вопрос заключается в возможности введения некоей *эффективной* степени n_{eff} однородности для потенциалов типа (23), пригодной для практических целей. В выражении (23) порядком однородности у $U_n(r)$, разумеется, является не n , а $(-n)$. Обсуждаемое обобщение выполнено не обычным путем, то есть не через вириал системы, а на основе комбинации теории возмущений в форме виртуальной работы с вариационным принципом квантовой механики [29]. Этот путь вначале представлялся более простым и наглядным традиционного, но принципиально нового он, всё же, ничего не дал (ввиду важности этой теоремы, её *нетрадиционный* вывод [25] помещён в приложении к этому разделу). *Точный формальный* результат для теоремы вириала, полученный в [25], имеет вид (ещё раз отметим, что он получен только путём *тождественных* преобразований исходного *точного* выражения):

$$\begin{aligned} 3VP(V, T) &= 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + \sum_n nU_n^{pot}(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + \\ &+ [(\sum_n nU_n^{pot}) / \sum_n n] \sum_n n \approx 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + U_{pot}^{aver}(V, T) \sum_n n \approx \\ &\approx [3(\gamma - 1) - \sum_n n] E_{kin}(V, T) + E(V, T) \sum_n n \end{aligned} \quad (24)$$

справедливый для *любого* тела, как в классическом случае, так и в квантовом, если потенциальная энергия $U(r)$ взаимодействия структурных единиц тела имеет вид (23). В теореме вириала (24), как и всегда, положено $E = E_{kin} + U_{pot}$, а величина $(-\sum_n n) \equiv n_{effec}$ теперь (*чисто формально*), как это видно из выражения (24), играет роль «*эффективного порядка однородности*» исходного потенциала (23). Фактически же это не совсем так (и даже совсем не так), поскольку усреднённая функция $[(\sum_n nU_n^{pot}) / \sum_n n] \equiv \chi(\mathbf{r})$ не является *собственной* для оператора Эйлера $r[\partial\chi(r)/\partial r]$ с собственным значением $\sum_n n$. Именно поэтому здесь (как и в работе [25]), в выражении (24) (и аналогичном в [25]), второй знак строгого равенства заменён на нестрогий " $\approx$ " знак, хотя само выражение (24) получено лишь путем тождественных преобразований исходного выражения. Приём усреднения в (24) напоминает рассмотрение *смешанного* состояния *квантовой* системы в виде *некогерентной* смеси её *чистых* состояний со своими статистическими весами. Здесь стоит отметить, что, согласно (24), центральный неоднородный потенциал Леннарда-Джонса [25] имеет эффективный порядок однородности $(-\sum_n n) = -18$. Поскольку значения n порядка однородности могут лежать в интервале $-\infty < n < +\infty$, то в общем случае n_{effec} есть *алгебраическая* сумма отдельных порядков однородности и поэтому может случиться, что $n_{effec} = 0$. Тогда теорема вириала (24) для такой системы будет совпадать с таковой для системы без взаимодействия. Однако отдельные значения n не могут быть нулевыми, и поэтому n_{effec}

определяется *однозначно*. Величина n_{effec} в теореме вириала (24) никак не связана ни со знаками A_n в (23), ни с их величиной, что с физической точки зрения представляется неудовлетворительным, хотя то же самое имеет место и в математической теореме Эйлера для однородных функций. Тем не менее, кажется более разумным величинам A и B , в неоднородных потенциалах типа Леннарда-Джонса, приписывать еще и безразмерный вес a и b , которые будут учитывать важность вкладов соответствующих слагаемых в общем потенциале U (хотя именно в потенциале Леннарда-Джонса тогда будет $a=b$ [30], и поэтому физическая неудовлетворенность именно для этого потенциала вообще отпадет). Такая процедура, очевидно, будет учитываться автоматически, если она будет принята.

Теперь остался вопрос с центральными потенциалами *экспоненциального* вида [23], которые, однако, всегда можно разложить в *быстросходящиеся* степенные ряды, с последующим удержанием нескольких первых членов разложения и вычислением эффективного порядка однородности исходного потенциала.

Таким образом, в *классической статистике* выражения (1), (2) и (3) (стр.112 в [9]) для свободной энергии и теоремы вириала можно, по-видимому, попытаться применять *всегда*, если порядок n однородности в этих выражениях заменить на некоторый *эффективный* порядок n_{effec} однородности исходного потенциала. Это следует из способа вывода выражения (7) для теоремы вириала в [9].

1.2. Использование опытных данных по урану для давления

1.2.1. Построение изотерм урана

В работе [27] приводятся опытные данные по комнатной (статической) изотерме урана и их аналитическое представление по [27]. Эту довольно громоздкую формулу мы заменили на более простую (с отклонением от исходной не более, чем на один процент).

Наша формула, аппроксимирующая опытные данные работы [27], имеет вид:

$$P[(\rho_0 / \rho); T_0] \equiv f_1(\gamma) = A \cdot [(\gamma)^{q_1} - (\gamma)^{q_2}] \quad (25)$$

Значения параметров формулы (25) приведены в Таблице 1.

	A	q₁	q₂
Абсолютная точность	97.1684 GPa	–3.0921	–1.9086
Относительная точность	96.5237 GPa	–3.0958	–1.9044

Таблица 1. Значения параметров, относящихся к формуле (25).

Эту аппроксимацию (Рисунок 1), по нашей просьбе, выполнил В.М. Повышев. Тогда формула (14) для полного давления $P(V, T)$ принимает такой вид:

$$P[(\rho_0 / \rho) \equiv \gamma; (T / T_0) \equiv t] = A \cdot [(\gamma t^{1/6})^{q_1} - (\gamma t^{1/6})^{q_2}] t^{7/6} \quad (26)$$

В этом выражении (с целью проверки «работы» эффективного порядка однородности), вместо *точного* порядка однородности n , фигурирующего в выражении (14), поставлен **эффективный** порядок однородности $n_{\text{effec}} = -\sum_n n = -18$, имеющий место для потенциала Леннарда-Джонса, являющегося суммой двух однородных центральных потенциалов. По этой формуле для полного давления вычислены некоторые изотермы урана, показанные на Рисунке 1 (эти изотермы тоже вычислил и построил В.М. Повышев, используя для них ту же начальную кривую (25), полученную для изотермы *комнатной* температуры путем статического сжатия образца урана).

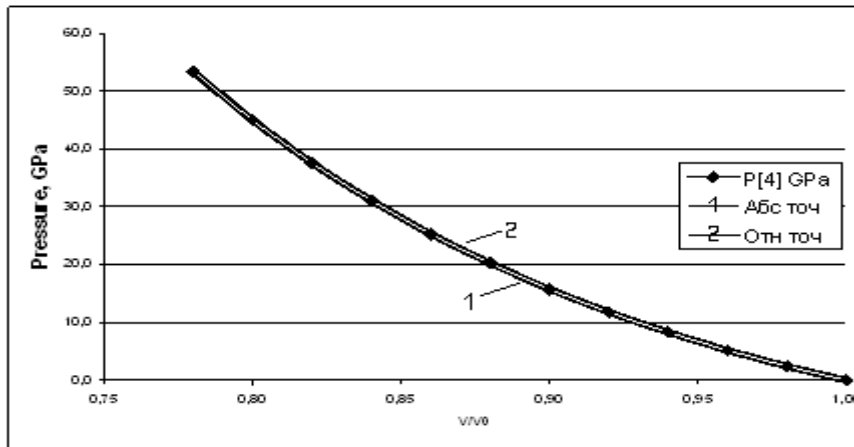


Рисунок 1. Аппроксимация опытной комнатной изотермы урана по формуле (25).

Здесь абсолютная точность аппроксимации (абсолютное отклонение), и относительная её точность (отношение абсолютного отклонения к опытному значению в данной точке) дали почти одну и ту же кривую.

Наконец, стоит привести и окончательное выражение для искомой функции $\varphi(\kappa)$ в случае потенциала Леннарда-Джонса то есть выражение (21):

$$\varphi(\kappa) = 3a - A[\kappa^{1+q_1} / (1 + q_1) - \kappa^{1+q_2} / (1 + q_2)], \text{ поскольку здесь } \kappa_0 = 0 \text{ (см. (21)).}$$

$$f_1(\gamma) = A \cdot [(\gamma)^{q_1} - (\gamma)^{q_2}] \rightarrow f_1(\kappa) = A(\kappa^{q_1} - \kappa^{q_2})$$

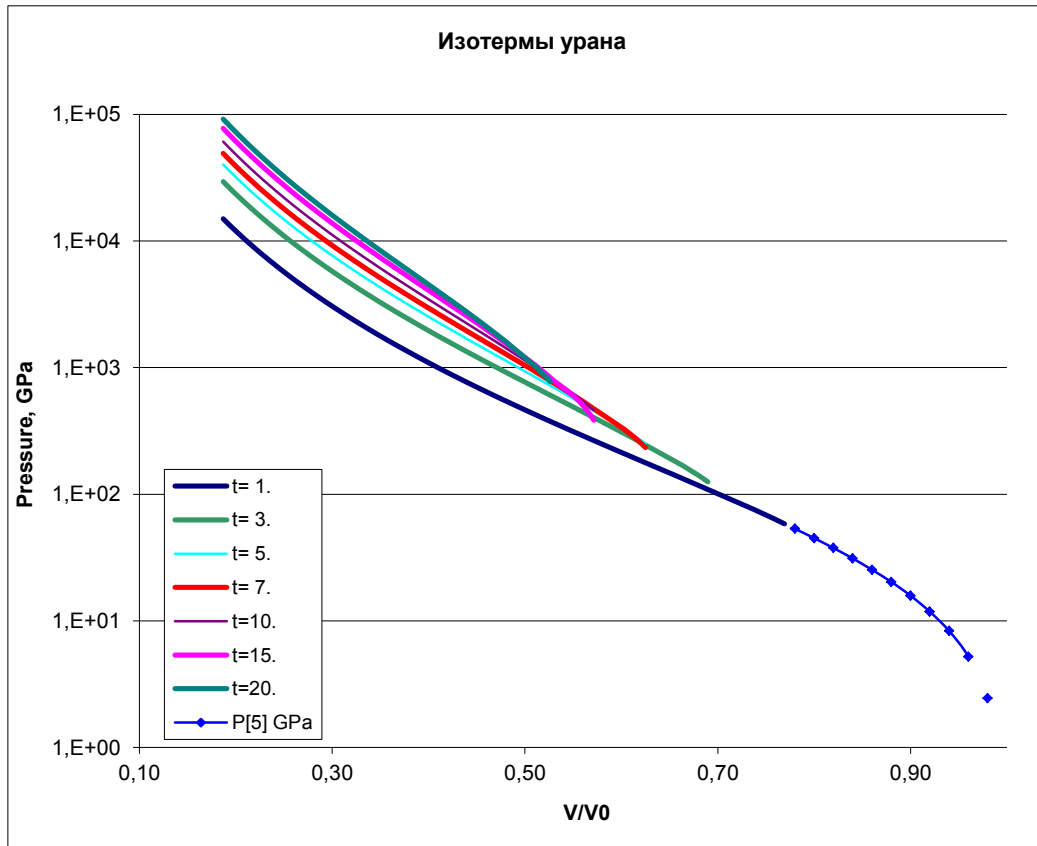


Рисунок 2. Некоторые изотермы урана, рассчитанные по формуле (26).

1.2.2. Обсуждение изотерм

Рассматривая изотермы (Рисунок 2), можно видеть, что уже даже потенциал Леннарда-Джонса достаточно хорошо описывает большие сжатия, хотя малые сжатия он описывает совсем плохо. Эти результаты, полученные с использованием потенциала Леннарда-Джонса, разумеется, имеют лишь иллюстративный характер, их цель – лишь более четко изложить только саму схему получения явного вида неизвестной функции $f_1[(T/T_0)^{-3/n} \cdot V]$ в формуле (14), или неизвестной функции $\varphi[(V/N)T^{-3/n}]$ в формуле (21). Из Рисунка 2 видно также, что сам процесс сжатия кристалла начинает «забывать» свои начальные условия, то есть после почти двукратного сжатия все изотермы располагаются уже вполне разумно.

Аналогичным путем можно определить и вид функции $f_2(t)$, которая фигурирует в формуле (20), определяющей функцию $\varphi(\kappa)$. После этого все термодинамические функции классических систем полностью вычисляются.

Теперь стоит отметить, что в расчетах свойств тела, например, энергию связи кристаллов обычно используется потенциал Леннарда-Джонса в *безразмерной* форме

$$(U / \varepsilon) = 4(1 / x^{12} - 1 / x^6) \text{ (см. фор. (2.19) на стр.96 в [30])}.$$

Кстати, теперь видно, что каждое слагаемое в этот потенциал входит с одним и тем же «весом», равным единице. Поэтому трудностей физического характера с безвесовым усреднением в модели Леннарда-Джонса нет. Ниже (см. Рисунок 3) показаны графики исходного безразмерного потенциала Леннарда-Джонса U_1 , и после его усреднения $\langle U_1 \rangle \equiv U_2$ по схеме

$$\langle U \rangle \equiv [\sum_n n U_n] / \sum_n n: U_1 = (U / \varepsilon) = 4 \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right); U_2 = \langle U_1 \rangle = \frac{8}{3} \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{2x^6} \right).$$

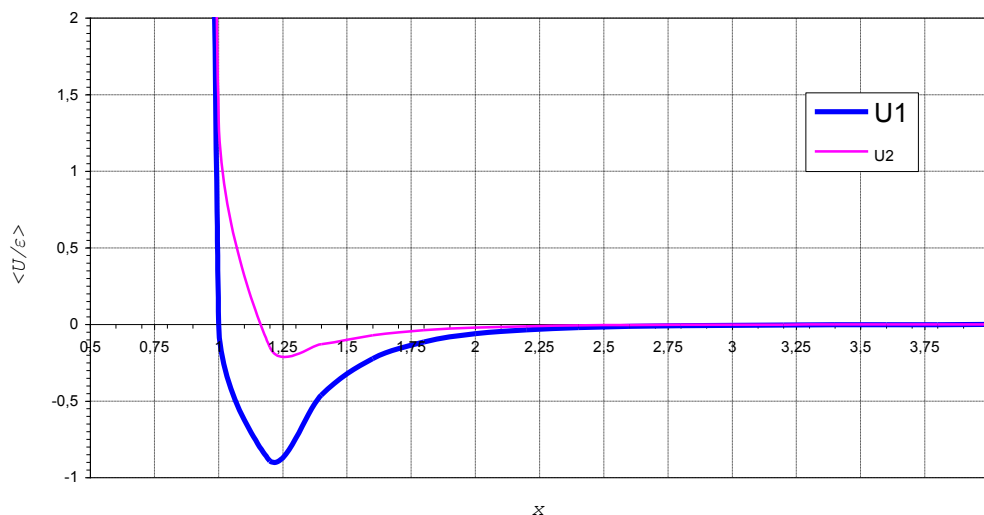


Рисунок 3. Безразмерный и усредненный потенциалы Леннарда-Джонса.

Из этих графиков видно, что в области *равновесного* состояния рассматриваемой системы имеются значительные отклонения исходного потенциала U_1 от усредненного потенциала U_2 по *формально-математически* точной схеме (хотя точка минимума осталась на прежнем месте, но минимальное значение U_2 сильно повысилось, то есть энергия связи урана занижена усреднённым потенциалом, по сравнению с потенциалом Леннарда-Джонса). Этим отклонением и объясняется та «растрепанность» изотерм урана, которая как раз и наблюдается при малых его сжатиях.

2. Квантовая часть диссертации

2.1. Введение

Обычно модель Хаббарда аналитически задается гамильтонианом изучаемой системы с одной невырожденной энергетической ns – зоной ($\equiv$ невырожденная модель Хаббарда) [31]:

$$H = \sum_{jj'\sigma} t_{jj'} \hat{C}_{j'\sigma}^+ \hat{C}_{j\sigma} + (U/2) \sum_{j\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j(-\sigma)} \equiv [t_{(jj')} \equiv t] \sum_{(jj')\sigma} \hat{C}_{j'\sigma}^+ \hat{C}_{j\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \quad (1)$$

Здесь $t_{jj'}$ – энергия перескока электрона с узла j на узел j' (в приближении ближайших соседей эта энергия одинакова и равна просто t ; тогда ширина этой ns -зоны есть $L = 2zt$, где z – число ближайших соседей), σ – спиновый индекс электрона, U – кулоновское взаимодействие электронов, находящихся на одном узле и имеющих *разные* спины, n – главное квантовое число атомов кристалла.

Если иметь в виду физически более интересные случаи, то гамильтониан Хаббарда (1) следует взять в более общем виде [32]:

$$H = \sum_{jj'mm'\sigma} t_{jj'}^{mm'} \hat{C}_{jm\sigma}^+ \hat{C}_{j'm'\sigma} + ((U - J)/2) \sum_{jmm'\sigma} \hat{n}_{jm\sigma} \hat{n}_{j'm'\sigma} (1 - \delta_{mm'}) + (U/2) \sum_{jmm'\sigma} \hat{n}_{jm\sigma} \hat{n}_{jm'(-\sigma)} \quad (2)$$

Здесь индексы m, m' пробегает по 5 или 7 значений ($m, m' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) для nd - (здесь орбитальное квантовое число l равно двум), или nf -электронов ($l = 3$) соответственно. Этот гамильтониан учитывает не только кулоновское взаимодействие электронов (часть второго его члена и третий член), но еще и *обменное* внутриячеечное их взаимодействие (другая часть второго члена), интенсивность которого обозначена буквой J (называемая параметром Стонера). Гамильтониан (2) обычно используется для *прямого* (а не *в среднем!*) учета **сильных** корреляционных эффектов (второй член и третий члены в этом общем виде) в *узких* энергетических зонах – это nd -зоны в переходных металлах (3d-, 4d- и 5d-зоны) и особенно nf -зоны (в лантаноидах – это 4f-зоны, и 5f-зоны в актиноидах), поскольку бывают случаи, когда корреляционное взаимодействие между электронами узла именно в этих зонах играет *принципиальную* роль, кардинально меняя свойства изучаемой системы. При сильном взаимодействии электронов будет $U \gg t$ и тогда можно использовать теорию возмущений по этому малому внутреннему параметру $(t/U) \ll 1$. Обычно же величины параметров U и t одного порядка, то есть в системе нет малого внутреннего параметра.

В расчетах свойств кристаллических твердых тел идея о целесообразности введения **динамического среднего поля** (**DMFT**-dynamical mean-field theory), основой которой являются фурье-образы $G_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n)$ по $\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j$ и $\tau_2 - \tau_1$ двухузельных (j, j' – номера узлов кристалла) *термодинамических* (мацубаровских) функций Грина (ФГ) $G_{jj'}(\tau_2 - \tau_1)$, была связана с обнаруженным расчетным эффектом исчезновения зависимости решеточных величин от квазиимпуль-

са $\mathbf{k}$ электронов (хотя именно решёточный (периодический) потенциал как раз и порождает квазиимпульс $\mathbf{k}$ электрона, вместо его импульса $\mathbf{p}$ в свободном пространстве), если мерность d гиперкубических решеток стремится к бесконечности (что ведет и к стремлению числа $z=2d$ ближайших соседей к бесконечности). Этот эффект впервые был обнаружен авторами работ [33-34]. Таким образом, например, $\Phi\Gamma$ становятся *локальными* функциями, то есть исчезает зависимость собственно-энергетической части ($\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(\omega)$ и $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$) $\Phi\Gamma$ от $\mathbf{k}$, что радикально упрощает их фактическое вычисление и *DMFT*, по существу, является аналитическим оформлением этой локальности. Именно благодаря методу *DMFT* особенно широкое распространение снова *возродилось* у метода $\Phi\Gamma$, который позволяет вычислять термодинамические и квантово-механические параметры различных систем, и в частности, кристаллов.

2.2. Динамическое среднее поле

2.2.1. Среднее поле. Аналитические методы вычисления $\Phi\Gamma$

Использование понятия *среднего поля* в статистической теоретической физике основано на крайне плодотворной вычислительной идее, состоящей в том, что для нахождения важных физических характеристик *всей* изучаемой системы взаимодействующих частиц нужно знать отнюдь не детальное поведение *каждой* ее частицы, а лишь только усредненное (в каком-то смысле) поведение *одной* или *двух* ее типичных частиц. Величинами, аналитически описывающими это *усредненное* поведение одной или двух типичных частиц системы, наиболее непосредственно оказываются одно – и двухчастичные $\Phi\Gamma$ – причинные, запаздывающие и опережающие, взятые при нулевой или конечной температуре. Использование $\Phi\Gamma$ в расчетах свойств твердых тел (находящихся в своём основном состоянии, то есть при нулевой температуре) связано, во-первых, с возможностью вычисления $\Phi\Gamma$ с помощью *диаграммной техники*, которая обладает значительными преимуществами перед теорией возмущений в ее обычной (аналитической) форме и, во-вторых, с особыми свойствами их фурье-образов по координате $\mathbf{r}$ и времени t . Например, в случае *одноэлектронной* $\Phi\Gamma$ (здесь и далее используется обозначение усреднения $\langle \dots \rangle \equiv \text{sp}[\exp(-\beta H) \dots] / \text{sp} \exp(-\beta H)$, либо с $\bar{H} = H - \mu \hat{N}$; $\hat{\Psi}_{\alpha}^{+}(\mathbf{r}t)$ – оператор рождения электрона в точке $\mathbf{r}$, в момент времени t , и аналогично для оператора $\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')$ уничтожения электрона; кстати, для операторов в координатно-временном представлении чаще используют обозначения $\hat{\Psi}^{\pm}$, тогда как в квазиимпульсно-временном – чаще используют обозначения $\hat{C}^{\pm}$) сама $\Phi\Gamma$ имеет вид:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'t'; \mathbf{r}t) = -i \langle T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t') \hat{\Psi}_{\alpha}^{+}(\mathbf{r}t)] \rangle = G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) \delta_{\alpha\beta} \quad (3)$$

её фурье-образ по разностям $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ и $t' - t$ имеет вид:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(\omega)} = \frac{1}{G_0^{-1} - \bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(\omega)} \quad \text{— уравнение Дайсона при } T=0 \quad (3^a)$$

Поскольку для $\Phi\Gamma$ (3), в случае $T \neq 0$, нет диаграммной техники, то используются *мацубаровские* $\Phi\Gamma$ для чисто мнимого времени t ($\tau \equiv it = \tau^* = (1/kT) \equiv \beta \rightarrow t \neq t^*$):

$$G^{Matsub}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)} = \frac{1}{(G_0^{Matsub})^{-1} - \bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)} \quad \text{— то же при } T \neq 0 \quad (3^b)$$

где $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(\omega)$ и $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ суть так называемые неприводимые собственно-энергетические части диаграммного разложения обычной и мацубаровской $\Phi\Gamma$ соответственно (если речь идёт об использовании диаграммной техники теории возмущений при $T \neq 0$, то она существует только для мацубаровской $\Phi\Gamma$). В выражении (3) для $\Phi\Gamma$ предполагается, во-первых, что гамильтониан не зависит от времени (и тогда $\Phi\Gamma$ есть функция только разности $t' - t$), и изучаемая система, во-вторых, трансляционно-инвариантна (например, идеальный кристалл), и тогда $\Phi\Gamma$ есть функция только разности $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Это же выполняется и в случае *однородных* и *бесконечных* в пространстве систем при отсутствии внешних полей. Значки $\langle \dots \rangle$ усреднения в выражении (3) имеют двоякий смысл:

- 1) это либо квантово-механическое усреднение по основному состоянию (в случае нулевой температуры) и тогда явный вид выражения (3) таков [35]:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t; E_0, N) = -i \langle N, E_0 | T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\mathbf{r}t)] | E_0, N \rangle \quad (4)$$

то есть $\Phi\Gamma$ в этом случае есть функция энергии E_0 основного состояния электронов системы, при заданном (фиксированном) значении числа N ее электронов;

- 2) либо же квантово-механическое усреднение с последующим усреднением по большому каноническому ансамблю Гиббса (в случае *конечной* температуры) [35]:

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}^T(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t; T, \mu) &= -i \sum_N e^{\beta(\Omega + \hat{N}\mu)} \{ \sum_n e^{-\beta E_n} \langle N, E_n | T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\mathbf{r}t)] | E_n, N \rangle \} = \\ &= -isp \{ e^{-\beta(H - \Omega - \mu\hat{N})} T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\mathbf{r}t)] \} \equiv -isp \{ \hat{\rho} T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\mathbf{r}t)] \} \end{aligned} \quad (5)$$

и теперь $\Phi\Gamma$ есть функция температуры T системы и фиксированного значения химического потенциала μ ее электронов. Эта, последняя, $\Phi\Gamma$ называется *температурной* (температурные и мацубаровские ($\equiv$ термодинамические) $\Phi\Gamma$ — это *разные* $\Phi\Gamma$); для температурных $\Phi\Gamma$, как и для двухвременных температурных $\Phi\Gamma$ (последние предложены Боголюбовым и Тябликовым $\equiv$ БТ [36]), нет диаграммной техники: при $T \neq 0$ пользуются *термодинамическими* $\Phi\Gamma$, для которых Мацубара разработал диаграммную технику [37]. В температурных $\Phi\Gamma$ усреднение осуществляется с помощью статистического оператора

$$\hat{\rho}_{nN} \equiv \exp[-\beta(H - \Omega - \mu\hat{N})]$$

а величина Ω есть термодинамический потенциал системы с *переменным* числом частиц

$$\beta\Omega = -\ln \sum_N [e^{\beta N\mu} \sum_n e^{-\beta E_{nN}}] = -\ln \text{sp}\{\exp[-\beta(H - \mu\hat{N})]\}$$

В случае *постоянства* числа частиц в системе эти выражения имеют вид:

$$\hat{\rho} \equiv \exp[-\beta(H - F)]$$

$$\beta F = -\ln \text{sp}[\exp(-\beta H)] = -\ln Z$$

Наконец, стоит иметь в виду, что иногда очень удобно вводить в рассмотрение *большой канонический ансамбль* и при *нулевой* температуре: у системы остается контакт с резервуаром частиц, но отрывается она от термостата. При этом число ее частиц *меняется*, но остается постоянным химический потенциал μ частиц, который, в конце расчётов, находится из условия $\langle \hat{N} \rangle = N_0$, где величина $\langle \hat{N} \rangle$ есть функция μ , N_0 – заданное число частиц. В этом случае измененный гамильтониан системы принимает вид:

$$\bar{H} = H - \mu\hat{N} = \bar{H}_0 + H', \text{ где } \bar{H}_0 = H_0 - \mu\hat{N}$$

а $\hat{N}$ есть оператор числа частиц в системе, средние же величины теперь суть следы типа $\text{Sp}\hat{A}$, то есть берется сумма всех диагональных матричных элементов оператора $\hat{A}$. Суммирование при этом идет, во-первых, по всем возможным, при заданном числе частиц системы, её состояниям и, во-вторых, по всем возможным числам частиц в системе, гиббсовский же множитель $\exp(-\beta H)$ заменяется на единицу.

2.2.2. Аналитические схемы упрощения решёточной проблемы $\Phi\Gamma$

Первое важное упрощающее свойство связано с их фурье-образами в уравнении Дайсона и состоит в том, что использование даже *приближенного* выражения для $\bar{\Sigma}_k(\omega)$ и $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$, а фактически только такое и возможно для собственно-энергетической части, уже равнозначно суммированию бесконечной подпоследовательности членов ряда разложения самой $\Phi\Gamma$ (см. ниже). Однако, даже эти особенности, **безусловно** облегчающие проведение фактических расчетов свойств твердых тел, на деле часто оказываются совершенно недостаточными – настолько сложны расчеты из первых принципов в твердом теле. Эта почти *непробиваемая* аналитически *решеточная* проблема многих взаимодействующих электронов в *исходной решетке* часто решается путем замены ее на задачу с *одним* лишь узлом (атомом – в одноатомных веществах), помещенным в резервуар *невзаимодействующих* между собой валентных электронов всех других узлов решетки. Это приближение призвано отражать *динамику* электронов выделенного атома при его переходах из одной электронной конфигурации в другую, сводя, таким образом, исходную **многоузельную** задачу к, так называемой, *однопримесной* (одноузельной) задаче – к так называемому методу *вложенного атома* – embedded-atom method [38-40]. Эта замена ис-

ходной задачи на однопримесную задачу и составляет суть перехода к приближению *DMFT* [41-42].

Здесь, наверное, полезно будет отметить, что, например, в приближениях Хартри, или *XΦ*, также рассматривается только один узел (одна ячейка), но на границах ячейки ставятся *периодические* граничные условия, призванные учесть наличие и всех других ячеек кристалла, и во внутриячеечном приближении (наиболее часто используемом) рассматриваемая ячейка вообще не общается *явным* образом «с внешним миром», то есть они *не являются* однопримесными задачами.

Именно в связи с методом *DMFT* особенно широкое распространение снова *возродилось* у метода *ΦΓ* (настоящий всплеск использования *ΦΓ*, правда, **двухвременных** *ΦΓ*, разыгрался в первой половине шестидесятых годов прошлого столетия в связи со статьей Д.Н. Зубарева [43] и стимулированных ею серией работ Д. Хаббарда [44]), поскольку комбинация метода *ΦΓ* с *DMFT* достаточно сильно упрощает проблему расчета самой *ΦΓ*, а потому и расчёт свойств твердых тел.

Температурная *ΦΓ* была определена выше (см. (5))

$$G_{\alpha\beta}^T(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = -isp \{ \hat{\rho} T[\hat{\Psi}_{\beta}(\mathbf{r}'t')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\mathbf{r}t)] \} \quad (6)$$

К сожалению, эту *температурную ΦΓ* (здесь *t* – это *обычное* время) не удастся непосредственно разложить в ряд по диаграммам, как это делается с *ΦΓ* (4) при *T*=0. Однако такое разложение все же построил Мацубара [37] для *термодинамической (мацубаровской) ΦΓ*:

$$G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\tau' - \tau) = -i \langle T[\hat{\Psi}_{\beta}(\tau')\hat{\Psi}_{\alpha}^+(\tau)] \rangle \quad (7)$$

Здесь зависимость от пространственных координат явно не указана, поскольку мацубаровские изменения касаются только временной зависимости, которая имеет вид:

$$\hat{O}^{\pm}(\tau) = e^{(H - \Omega - \mu\hat{N})\tau} \hat{O}^{\pm} e^{-(H - \Omega - \mu\hat{N})\tau}, \quad 0 \leq \tau, \tau' \leq \beta \equiv 1/kT, \cdot\tau \equiv it, \cdot\tau^* \neq t, \text{ так как } \tau^* = \tau.$$

Теперь видно, что мацубаровскую *ΦΓ* $G_{\alpha\beta}^{Matsub}$ можно получить из температурной $G_{\alpha\beta}^T$ *ΦΓ* путем простой замены $H \rightarrow H - \Omega - \mu\hat{N}$, $it \rightarrow \tau$ и поскольку $\tau^* = \tau$, то $t = -i\tau$ – чисто мнимая величина, и поэтому мацубаровскую *ΦΓ* иногда называют *ΦΓ* с *мнимым* временем. Виковский оператор *T* (в (7)) расставляет, как и обычно, операторы в порядке *уменьшения* τ слева направо (см. (6), где надо $t_i \rightarrow \tau_i$). Причина, по которой *ΦΓ* $G_{\alpha\beta}^{Matsub}$ можно разложить в *тот же* диаграммный ряд, что и *ΦΓ* $G_{\alpha\beta}$ в случае *нулевой* температуры, связана с одинаковостью формы временного уравнения Шредингера $i\hbar\partial\Psi(t)/\partial t = H\Psi(t)$ для волновой функции системы и уравнения Блоха $\partial\rho/\partial\beta = -(H - \Omega - \mu\hat{N})\rho$ для ее статистического оператора $\hat{\rho} = \exp[-(H - \Omega - \mu\hat{N})]$.

Чтобы иметь возможность переходить к $(\mathbf{k}, \omega)$ – пространству (для чего необходимо интегрировать по τ от $-\infty$ до $+\infty$, а не от $-\beta$ до β), функцию $G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\tau' - \tau)$ периодически про-
длевают на весь бесконечный интервал $-\infty < \tau < +\infty$, то есть полагают [45]:

$$G_{\alpha\beta}^{Matsub \cdot period}(\mathbf{k}, \tau) \equiv \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega_n \tau} G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (8)$$

где фурье-образ по τ периодической мацубаровской $\Phi\Gamma$ $G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, \tau)$ имеет вид:

$$G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, \tau) d\tau = \int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, \tau) d\tau \quad (9)$$

причем, в случае ферми-частиц $\omega_n = (2n+1)\pi / \beta$ (для бозе-частиц будет $\omega_n = 2n\pi / \beta$).

Из (8) видно, что функция $G_{\alpha\beta}^{Matsub \cdot period}(\mathbf{k}, \tau)$ равна $G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\mathbf{k}, \tau)$ в интервале $-\beta < \tau < \beta$ и далее периодически повторяется с периодом 2β . В окончательных расчетах получается $G_{\alpha\beta}^{Matsub}(\tau)$ и переход к реальному времени осуществляется простой заменой $\tau \rightarrow it$.

Весьма своеобразная схема введения *динамического* среднего поля (DMFT) предлагается в работах [41-42]. Цель этих работ состоит в поиске системы уравнений, позволяющей вычислить собственно-энергетическую часть $\bar{\Sigma}$ одноэлектронной $\Phi\Gamma$ из *точного* уравнения для неё, $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = [i\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\Sigma}(i\omega_n)]^{-1}$, взятого в *локальном* приближении. Для фактического вычисления локальной $\bar{\Sigma}$ из подобного выражения, привлекается вспомогательная, некая *локальная* же, примесная задача с одноузельным эффективным операторным *действием* $\hat{S}_{eff}[\bar{G}_0]$:

$$\hat{S}_{eff}[\bar{G}_0] = -\int_0^{\beta} d\tau \int_0^{\beta} d\tau' \sum_{\sigma} \hat{C}_{j\sigma}^+(\tau) \bar{G}_0^{-1}(\tau - \tau') \hat{C}_{j\sigma}(\tau') + U \int_0^{\beta} d\tau \hat{n}_{j\uparrow}(\tau) \hat{n}_{j\downarrow}(\tau) \quad (10)$$

с целью вычислить потом (с помощью (10)) *локальную* одноузельную примесную $\Phi\Gamma$:

$$G_j(i\omega_n)|_S = \langle \hat{C}_j^+(i\omega_n) \hat{C}_j(i\omega_n) \rangle_S \equiv [\bar{G}_0^{-1} - \bar{\Sigma}_{imp}(\bar{G}_0, i\omega_n)]^{-1}$$

в которую прямой вклад дают *взаимодействия* электронов только *одного* узла решётки. Безразмерное выражение $\bar{G}_0(\tau - \tau')$, по утверждению авторов [41], играет роль эффективного *динамического* среднего поля, действующего на выделенный j – й узел со стороны всех остальных узлов решетки, но при этом $\bar{G}_0(\tau - \tau') \neq G_{j0}(\tau - \tau')|_{U=0}$.

Однако, фактическое выполнение этой программы оказывается очень сложным и громоздким даже для невырожденной модели Хаббарда. Вот что пишут по этому вопросу сами ав-

торы этой схемы [41]: “In practice, the main difficulty lies in the solution of $\hat{S}_{eff}^2$. These equations (имеются в виду уравнения (6)-(8) их *DMFT*) can hardly be attributed to a single author ...”.

В этой схеме существенным образом используется плотность одноэлектронных энергетических состояний, что вносит определённый произвол, поскольку заранее не известен точный закон их распределения ($\mathbf{k}$ -состояния в зоне Бриллюэна распределены *равномерно*, тогда как ε -состояния там распределены *неравномерно*), который здесь выступает фактически в роли подгоночного параметра. Однако, даже такие схемы вычисления локальных примесных ΦG , на основе *DMFT*, фактически весьма сложны как математически, так и чисто технически.

В нашей работе [21] предлагается *модельный* случай, допускающий *точное* аналитическое решение проблемы вычисления локальной ΦG однопримесной задачи в *координатно-временном* представлении (обычно эта задача решается в *квазиимпульсно-частотном*), а потому и без использования «действия» (10), роль которого не вполне ясна [46].

2.2.3. Гамильтониан однопримесной задачи

Самый простой пример динамической системы с *резервуаром электронов* можно получить из обычного гамильтониана Хаббарда (1), если в рассматриваемом кристалле выделить лишь один его узел, а остальную часть кристалла рассматривать как *резервуар электронов* [21]. При этом, выделенный узел (атом – в одноатомных кристаллах) будет обмениваться электронами с резервуаром под действием первого члена гамильтониана (1), благодаря чему число электронов на выделенном узле будет меняться со временем. Эти рассуждения можно оформить *аналитически* в виде динамической системы, состоящей из *одного* узла и резервуара электронов, если усреднить первый член гамильтониана (1) самым экзотическим образом [47]:

$$t \sum_{\langle jj' \rangle \sigma} \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{j'\sigma} \rightarrow t \sum_{\langle jj' \rangle \sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ \langle \hat{C}_{j'\sigma} \rangle + \langle \hat{C}_{j'\sigma}^+ \rangle \hat{C}_{j\sigma}) \quad (11)$$

по основному состоянию (или по распределению Гиббса) (впервые экзотические усреднения появились в связи с построением микроскопической теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера, где усреднялись *недиагональные бозонные* операторы, тогда как в работе [47] усредняются *недиагональные фермионные* операторы (по этому вопросу см. ещё работу [48]).

Поскольку средние типа $\langle \hat{C}_{j\sigma}^\pm \rangle \equiv C_\sigma^\pm$ в правильной решетке не должны зависеть от номера j узла, то эта задача, после такого усреднения, сводится к рассмотрению системы, состо-

² Выражение (10) для $\hat{S}_{eff}$ *не есть* уравнение – оно есть *определение* $\hat{S}_{eff}$, и поэтому (10) можно лишь *вычислить* для конкретного случая (что, кстати, даже это крайне сложно сделать, и даже в случае гамильтониана Хаббарда, но извлечь из него что-либо просто невозможно).

ящей из резервуара электронов и *одного* ($j - \text{го}$) узла решетки, помещенного в этот резервуар, и описываемой гамильтонианом этой системы

$$H_j = [zt \sum_{\sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ < \hat{C}_{j'\sigma}^+ > + < \hat{C}_{j'\sigma}^+ > \hat{C}_{j\sigma}^+)] + [(U/2) \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j(-\sigma)} - \mu \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma}] \equiv H'_j + H_j^0 \quad (12)$$

здесь z – число ближайших соседей узла j , а μ – химический потенциал его электронов.

Член с μ введен, как это обычно и делается, когда в рассматриваемой системе не сохраняется число частиц. Средние величины $< \hat{C}_{j'\sigma}^{\pm} >$ вычисляются по общей формуле:

$$< \hat{C}_{j'\sigma}^{\pm} > = C_{\sigma}^{\pm} = sp[\exp(-\beta H_j) \hat{C}_{j'\sigma}^{\pm}] / sp[\exp(-\beta H_j)] \quad (13)$$

Для модельного гамильтониана (12) все параметры описываемой им системы вычисляются, во-первых, *аналитически*, и, во-вторых, *точно*.

2.2.4. Локальное приближение фурье-образов $\Phi\Gamma$

Теперь можно вернуться к свойствам фурье-образов $\Phi\Gamma$, взятым в их квазиимпульсно-частотном представлении. Первое из свойств фурье-образов (3) состоит в исчезновении явной зависимости их собственно-энергетической $\bar{\Sigma}_k$ части от квазиимпульса $\mathbf{k}$ электрона в случае гиперкубических решеток большой мерности [33-34]. Таким образом, в этом случае можно сделать в формулах (3-4) замену $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n) \rightarrow \bar{\Sigma}(i\omega_n)$ (так чисто формально учитывается условие, хотя в реальных расчётах её вообще нет), где зависимость $\Phi\Gamma$ от квазиимпульса $\mathbf{k}$ электрона теперь связана только с зависимостью от него лишь электронной энергетической зоны $-\varepsilon_k$ кинетической энергии электрона в решетке. Разумеется, на деле главный интерес представляют «гиперкубические» решетки малой мерности двумерные и трехмерные. Численные расчеты (для случаев, допускающих проверку путём точной диагонализации матриц 4-го порядка в случае учёта лишь s-электронов, матриц 10-го порядка в случае учёта лишь d-электронов,...) показали, что даже эти решетки, в этом смысле, можно считать решетками достаточно большой мерности.

Таким образом, в этом случае можно положить $\Sigma_k(i\omega_n) \rightarrow \Sigma(i\omega_n)$ и взять этот фурье-образ в сильно *упрощенном виде* $\Sigma_k(i\omega_n) \rightarrow \Sigma(i\omega_n)$:

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_k - \Sigma(i\omega_n)} = \frac{1}{[G_0^{Mat}(i\omega_n)]^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \quad (14)$$

Теперь зависимость $\Phi\Gamma$ от квазиимпульса $\mathbf{k}$ электрона связана только с зависимостью от него лишь электронной энергетической зоны ε_k – кинетической энергии электрона в кристалле. В случае хаббардовского гамильтониана (1) эти энергетические ns -зоны имеют вид:

$$t_{\mathbf{k}} = t_{(jj')} \sum_{(j-j')} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} = -2t(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}}, \text{ в ПК-решетке}$$

$$t_{\mathbf{k}} = -t \cos ak_x \cos ak_y \cos ak_z \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}}, \text{ в ОЦК-решетке} \quad (15)$$

$$t_{\mathbf{k}} = -t(\cos ak_x \cos ak_y + \cos ak_x \cos ak_z + \cos ak_y \cos ak_z) \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}}, \text{ в ГЦК-решетке}$$

Второе свойство уравнения Дайсона (3^b) состоит в том, что использование даже *приближенного* выражения для $\Sigma_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ (или для $\Sigma(i\omega_n)$), а фактически только такое и возможно для собственно-энергетической части, уже равнозначно суммированию бесконечной подпоследовательности членов из ряда разложения самой $\Phi\Gamma$. Однако даже эти особенности, **безусловно** облегчающие проведение фактических расчетов свойств твердых тел с использованием $\Phi\Gamma$, на деле часто оказываются совершенно недостаточными. Эта почти непробиваемая аналитически решеточная проблема многих взаимодействующих электронов *в исходной решетке* решается путем замены ее на N задач с одним лишь узлом, помещенным в резервуар *невзаимодействующих* между собой электронов из валентных электронов всех других узлов решетки, создающих *динамическое среднее поле (DMFT)* (оно, это поле, теперь зависит от времени, поскольку этот узел может захватывать электроны из резервуара или отдавать их туда), которое как раз и действует на *электроны выделенного узла* решетки, то есть метод *DMFT* сводит исходную **многоузельную** задачу к, так называемым, *однопримесным* (одноузельным) задачам (иначе этот подход называют *методом вложенного атома-embedded-atom method* [38-40]). Как уже отмечалось выше, именно в связи с методом *DMFT* особенно широкое распространение снова возродилось у метода $\Phi\Gamma$, который в комбинации с методом *DMFT*, достаточно сильно упрощает проблему расчета различных свойств твердых тел, поскольку метод *DMFT* достаточно сильно упрощает вычисление **самой**, теперь уже *локальной*, $\Phi\Gamma$. Однако то, что задача все же является *решеточной*, то есть её решение строится в *периодическом* потенциале, отражено в форме кинетических энергий $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ (15) электрона, через которые зависит сама $\Phi\Gamma$.

2.2.5. Состояния однопримесной задачи

У рассматриваемого узла j решетки имеется всего четыре двухэлектронных состояния:

$$|0_{\uparrow}0_{\downarrow}\rangle \equiv u_1, |1_{\uparrow}0_{\downarrow}\rangle \equiv u_2, |0_{\uparrow}1_{\downarrow}\rangle \equiv u_3, |1_{\uparrow}1_{\downarrow}\rangle \equiv u_4, \text{ Эта система } \{u_i\} \text{ функций – полная, то есть}$$

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \sum_{\{n\}} |n_1 n_2\rangle \langle n_1 n_2| = 1, \text{ и ортонормированная, то есть } \langle u_{i'} | u_i \rangle \equiv u_{i'}^* u_i = \delta_{ii'}. \text{ Опера-}$$

тор $\hat{n}_{j\sigma} = \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{j\sigma}$ числа заполнения электронов, в соответствии с принципом Паули, имеет лишь два собственных значения – это 0 и 1. Поэтому в представлении одноэлектронных функций

$v_1 \equiv |0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $v_2 \equiv |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ имеет вид: $\hat{n}_{j\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ и тогда $\hat{C}_{j\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{C}_{j\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$. Поэтому: $\hat{C}_{j\sigma}^+ |0\rangle = |1\rangle$, $\hat{C}_{j\sigma}^+ |1\rangle = 0$, $\hat{C}_{j\sigma} |0\rangle = 0$, $\hat{C}_{j\sigma} |1\rangle = |0\rangle$.

Сами двухэлектронные функции u_i представимы в виде соответствующих произведений одноэлектронных функций $v_{1\sigma}v_{2\sigma'}$, например, $u_1 \equiv |0_\uparrow 0_\downarrow\rangle = v_{1\uparrow}v_{1\downarrow}$, $u_2 \equiv |1_\uparrow 0_\downarrow\rangle = v_{2\uparrow}v_{1\downarrow}$ и т.д..

Имея в виду эту простую операторную алгебру, ортонормированность двухэлектронных состояний узла решетки u_i и их полноту $\sum_{\{n\}} |n_1 n_2\rangle \langle n_2 n_1| = 1$, где суммирование идет по всем возможным парам чисел заполнения: $\{n\} \equiv n_1 = 0, n_2 = 0; n_1 = 0, n_2 = 1; n_1 = 1, n_2 = 0; n_1 = 1, n_2 = 1$; можно вычислить всевозможные следы по этим двухэлектронным одноузельным состояниям. При этом, полный оператор $\exp(-\beta H_j)$ следует представить в виде произведения $\exp(-\beta H_j') \cdot \exp(-\beta H_j^0)$, сохраняя их порядок (см. замечание по этому поводу в приложении к этому разделу). Это разбиение сильно облегчает вычисление действий этих операторов на двухэлектронные состояния u_i рассматриваемого узла j . Действительно, действие оператора $\exp(-\beta H_j^0)$, где оператор $H_j^0 = U \cdot \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow - \mu(\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow)$, таково:

$$\left. \begin{aligned} \exp(\pm \beta H_j^0) u_1 &= 1 \cdot u_1, \text{ так как } H_j^0 u_1 = 0 \cdot u_1 \\ \exp(\pm \beta H_j^0) u_2 &= e^{\mp \beta \mu} u_2, \text{ так как } H_j^0 u_2 = -\mu \cdot u_2 \\ \exp(\pm \beta H_j^0) u_3 &= e^{\mp \beta \mu} u_3, \text{ так как } H_j^0 u_3 = -\mu \cdot u_3 \\ \exp(\pm \beta H_j^0) u_4 &= e^{\pm \beta (U - 2\mu)} u_4, \text{ так как } H_j^0 u_4 = (U - 2\mu) \cdot u_4 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

То есть все двухэлектронные состояния данного узла решетки являются *собственными* для нулевой части гамильтониана этого узла.

Для экспоненциально *нелинейного* оператора $\exp(\pm \beta H_j')$, в свою очередь, можно получить очень удобное *линеаризованное*, но **точное**, выражение:

$$\exp(\pm \beta H_j') = ch(\sqrt{\lambda} \beta) \pm \lambda^{-1/2} sh(\sqrt{\lambda} \beta) \cdot H_j'; \quad \lambda \equiv a_1 a_2 + a_3 a_4 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} H_j' &= zt_{(jj')} \sum_{\sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ < \hat{C}_{\sigma} > + < \hat{C}_{\sigma}^+ > \hat{C}_{j\sigma}) = zt_{(jj')} [< \hat{C}_{j'\uparrow} > \hat{C}_{j\uparrow}^+ + < \hat{C}_{j'\uparrow}^+ > \hat{C}_{j\uparrow} + \\ &+ < \hat{C}_{j'\downarrow} > \hat{C}_{j\downarrow}^+ + < \hat{C}_{j'\downarrow}^+ > \hat{C}_{j\downarrow}] \equiv a_1 \hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_2 \hat{C}_{j\uparrow} + a_3 \hat{C}_{j\downarrow}^+ + a_4 \hat{C}_{j\downarrow} \end{aligned} \quad (17^a)$$

Для получения выражения (17) нужно, во-первых, разложить экспоненту в степенной ряд

$$\exp(\pm \beta H_j') = 1 \pm \beta H_j' + (\beta^2 / 2!)(H_j')^2 \pm (\beta^3 / 3!)(H_j')^3 + (\beta^4 / 4!)(H_j')^4 + \dots \quad (17^b)$$

и учесть фермионные соотношения типа $(\hat{C}_{j\sigma}^\pm)^2 = 0$ и $(\hat{n}_{j\sigma})^2 = \hat{n}_{j\sigma}$, которые приводят к простым степеням гамильтониана возмущающей части H_j' гамильтониана узла:

$$(H_j')^2 = a_1 a_2 + a_3 a_4 \equiv \lambda; (H_j')^3 = \lambda H_j'; (H_j')^4 = \lambda^2; (H_j')^5 = \lambda^2 H_j'; (H_j')^6 = \lambda^3 \text{ и т. д.}$$

Тогда выражение (17^b) можно будет переписать в таком виде:

$$\exp(\pm \beta H'_j) = 1 \pm \beta H'_j + (\beta^2 / 2!) \lambda \pm (\beta^3 / 3!) \lambda H'_j + (\beta^4 / 4!) \lambda^2 + \dots \quad (17^c)$$

Теперь это разложение надо перестроить в два ряда:

$$\exp(\pm \beta H'_j) = 1 + (\beta^2 / 2!) \lambda + (\beta^4 / 4!) \lambda^2 + \dots \pm \int_0^\beta d\beta [1 + (\beta^2 / 2!) \lambda + (\beta^4 / 4!) \lambda^2 + \dots] H'_j$$

и найти, наконец, сумму каждого нового ряда:

$$\exp(\pm \beta H'_j) = ch \sqrt{\lambda} \beta \pm (1 / \sqrt{\lambda}) sh(\sqrt{\lambda} \beta) \cdot H'_j \quad (17^d)$$

Этот, вообще говоря, далеко нетривиальный, но, тем не менее, здесь он выступает как *промежуточный результат*, вполне может иметь и *самостоятельное* значение.

Имея в виду явный вид (17^a) оператора возмущения

$$H'_j = a_1 \hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_2 \hat{C}_{j\uparrow} + a_3 \hat{C}_{j\downarrow}^+ + a_4 \hat{C}_{j\downarrow}$$

легко найти результаты его действия на двухэлектронные одноузельные состояния $|u_i\rangle$:

$$\left. \begin{aligned} H'_j |u_1\rangle &= a_1 |u_2\rangle + a_3 |u_3\rangle \\ H'_j |u_2\rangle &= a_2 |u_1\rangle + a_3 |u_4\rangle \\ H'_j |u_3\rangle &= a_1 |u_4\rangle + a_4 |u_1\rangle \\ H'_j |u_4\rangle &= a_2 |u_3\rangle + a_4 |u_2\rangle \end{aligned} \right\} \quad (17^e)$$

Используя формулы (16), (17), (17^a), и имея в виду соотношения (16), можно, достаточно просто, вычислить по формуле для средних значений $\langle \dots \rangle \equiv sp[\exp(-\beta H) \dots] / sp \exp(-\beta H)$, либо с $\bar{N} = N - \mu \hat{N}$, **причем точно вычислить**, любые средние величины, в том числе и $\Phi\Gamma$, относящиеся к системе с гамильтонианом H_j , по состояниям этой однопримесной системы.

Этот гамильтониан ещё интересен и тем, что он позволяет **точно** вычислить соответствующие ему $\Phi\Gamma$, и поэтому надобность в использовании операторного действия $\hat{S}$ – основного вычислительного этапа (наиболее сложного математически и наиболее громоздкого технически, см. [41]) нахождения, хотя бы *приближённого* вида локальной кристаллической $\Phi\Gamma$.

Наконец, из-за того, что у этой системы имеется всего **четыре** состояния, то её $\Phi\Gamma$, точнее, её неприводимую собственно-энергетическую часть $\Sigma(i\omega_n)$ в формуле (3^a), можно ещё **точно** же вычислить и по теории возмущений (см. ниже, разд. 2.5.) – этот ряд для неё сам собой оборвется уже на поправке **четвертого** порядка из-за наличия лишь *трёх промежуточных* состояний у этой однопримесной системы.

2.3. Некоторые результаты аналитических вычислений

2.3.1. Результаты вычислений некоторых корреляционных функций

Ниже приводятся **точные** средние значения наиболее важных характеристик изучаемой однопримесной системы, вычисленные по формуле для средних (подробности таких вычислений, достаточно трудоёмких, но вполне ясных, см. в приложении):

$$\langle \hat{C}_{j\sigma}^{\pm} \rangle = -\frac{a_{2(1)}\delta_{\sigma\uparrow} + a_{4(3)}\delta_{\sigma\downarrow}}{\sqrt{\lambda}} \frac{1 + e^{-\beta\mu}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} th(\sqrt{\lambda}\beta) \quad (18)$$

$$\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle = \frac{1 + e^{-\beta(U-\mu)}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} \quad (19)$$

$$\langle \hat{n}_{j\uparrow}\hat{n}_{j\downarrow} \rangle = \frac{e^{-\beta(U-\mu)}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} \quad (20)$$

Внутренняя энергия рассматриваемой системы есть

$$\langle H_j \rangle = \frac{(U - 2\mu)e^{-\beta(U-\mu)} - \mu \cdot (e^{-\beta\mu} + 1)}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} - \sqrt{\lambda} \cdot th\sqrt{\lambda}\beta \quad (21)$$

$$Sp(e^{-\beta H_j}) = [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] e^{\beta\mu} ch(\sqrt{\lambda}\beta) \quad (22)$$

2.3.2. Явные выражения для мацубаровских (термодинамических) ФГ рассматриваемой задачи

Теория $\Phi\Gamma$, в которой фигурирует одноэлектронная причинная (полная) $\Phi\Gamma$, описывает свойства двух систем с числом электронов (в их промежуточных состояниях) $N+1$ и $N-1$ соответственно, что бывает неудобно. Ту же теорию $\Phi\Gamma$ можно сформулировать так, чтобы использовать либо только *опережающую* часть полной (причинной) $\Phi\Gamma$ (опережающая $\Phi\Gamma$), либо только ее *запаздывающую* часть (запаздывающая $\Phi\Gamma$).

Определения этих функций:

запаздывающая ($\tau_1 - \tau_2 > 0$), или *частичная (электронная) термодинамическая $\Phi\Gamma$* для одноузельного гамильтониана (12) имеет вид:

$$\begin{aligned} G_{j\sigma j\sigma'}^{Mat-r}(\tau_1 - \tau_2 > 0) &= -\langle \hat{\Psi}_{j\sigma}(\tau_1) \hat{\Psi}_{j\sigma'}^+(\tau_2) \rangle \delta_{\sigma\sigma'} = \\ &= -\langle e^{H_j(\tau_1-\tau_2)} \hat{\Psi}_{j\sigma} e^{-H_j(\tau_1-\tau_2)} \hat{\Psi}_{j\sigma'}^+ \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad (23)$$

опережающая ($\tau_1 - \tau_2 < 0$), или *дырочная, термодинамическая $\Phi\Gamma$* такова

$$\begin{aligned} G_{j\sigma j\sigma'}^{Mat-a}(\tau_1 - \tau_2 < 0) &= \langle \hat{\Psi}_{j\sigma}^+(\tau_2) \hat{\Psi}_{j\sigma'}(\tau_1) \rangle \delta_{\sigma\sigma'} = \\ &= \langle e^{-H_j(\tau_1-\tau_2)} \hat{\Psi}_{j\sigma}^+ e^{H_j(\tau_1-\tau_2)} \hat{\Psi}_{j\sigma'} \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad (24)$$

В том, что недиагональная по спиновым индексам $\Phi\Gamma$ равна нулю, легко убедиться, например, непосредственным вычислением (если это не видно и без вычислений).

Проведя достаточно громоздкие аналитические вычисления (см. приложение) с использованием формул (16) и формулы (17), переписанную в более общем виде

$$\exp(\pm s H'_j) = ch(\sqrt{\lambda} \cdot s) \pm \lambda^{-1/2} sh(\sqrt{\lambda} \cdot s) \cdot H'_j \equiv A_s \pm B_s \cdot H'_j; \quad \lambda \equiv a_1 a_2 + a_3 a_4 \quad (25)$$

где буква s может быть одной из букв: $s = \alpha \equiv \tau_1 - \tau_2, \beta, \delta \equiv \alpha + \beta, \gamma \equiv \alpha - \beta$, можно получить следующие **явные выражения** определений (23) и (24), в « $j - \tau$ » представлении, для запаздывающей и опережающей локальной одноэлектронной термодинамических $\Phi\Gamma$:

запаздывающая $\Phi\Gamma$:

$$G_{j\sigma}^{Mat-r}(\alpha > 0) = \left\{ -A_\alpha A_\gamma e^{\beta\mu} [e^{\alpha\mu} e^{-\beta\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)}] + (a_1 a_2 \delta_{\sigma\downarrow} + \right. \\ \left. + a_3 a_4 \delta_{\sigma\uparrow}) B_\alpha B_\gamma e^{\beta\mu} [1 + e^{-\beta\mu} e^{-\alpha(U-2\mu)}] \right\} / Spe^{-\beta H_j} \quad (26)$$

«нулевая» (то есть при $H'_j=0$) запаздывающая $\Phi\Gamma$ имеет вид:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-r}(\alpha > 0) = -e^{\beta\mu} [e^{-\beta\mu} e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)}] / Spe^{-\beta H_j^0} = \\ = -[e^{\alpha\mu} e^{-\beta\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)}] / [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] \quad (26^a)$$

Здесь

$$Spe^{-\beta H_j^0} = 1 + 2e^{\beta\mu} + e^{-\beta(U-2\mu)} = [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] e^{\beta\mu} \quad (27)$$

и это выражение можно сравнить с выражением (22);

опережающая $\Phi\Gamma$:

$$G_{j\sigma}^{Mat-a}(\alpha < 0) = \left\{ A_\alpha A_\delta e^{\beta\mu} [e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)} \cdot e^{-\beta(U-\mu)}] - (a_1 a_2 \delta_{\sigma\downarrow} + \right. \\ \left. + a_3 a_4 \delta_{\sigma\uparrow}) B_\alpha B_\delta e^{\beta\mu} [1 + e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\beta(U-\mu)}] \right\} / Spe^{-\beta H_j} \quad (28)$$

«нулевая» опережающая $\Phi\Gamma$ имеет вид:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-a}(\alpha < 0) = e^{\beta\mu} [e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)} \cdot e^{-\beta(U-\mu)}] / Spe^{-\beta H_j^0} = \\ = [e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)} \cdot e^{-\beta(U-\mu)}] / [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] \quad (28^a)$$

Теперь из выражений (26) и (28) можно получить их фурье-образы по разности «времени» $\tau_1 - \tau_2 \equiv \alpha$, используя общую формулу такого преобразования (см. формулу (9) на стр. 33) [44]:

$$G_{j\sigma}^{Mat}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\alpha e^{i\omega_n \alpha} G_{j\sigma}^{Mat}(\alpha); \quad \omega_n = (2n+1)\pi / \beta; \quad (29)$$

Для одноузельных $\Phi\Gamma$ (26) можно провести ещё и *точечное* (то есть по отдельным узлам исходной решётки) решёточное преобразование Фурье:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{Mat}(i\omega_n) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{kR}_j} G_{j\sigma}^{Mat}(i\omega_n) \quad (29^a)$$

и потом сравнить этот результат для ФГ с тем, который получается с использованием операторного действия $\hat{S}$ в работах [41-42]. Однако, этот вопрос, ввиду его громоздкости и технической сложности, здесь не будет рассматриваться.

2.3.3. Некоторые простые выводы, относящиеся к случаю нулевой температуры

а) из выражения (18) для экзотических средних получаем в этом пределе

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle \hat{C}_{j\sigma}^\pm \rangle = -\frac{1}{2} \frac{a_{2(1)} \delta_{\sigma\uparrow} + a_{4(3)} \delta_{\sigma\downarrow}}{\sqrt{\lambda}} \quad (30)$$

Эти величины положительны, поскольку параметр t в приближении ближайших соседей для ns -зон отрицателен. Из (30) получается связь ($\langle \hat{C}_{j\sigma} \rangle \equiv C_\sigma$, $\langle \hat{C}_{j\sigma}^+ \rangle \equiv C_\sigma^*$):

$$|C_\uparrow|^2 + |C_\downarrow|^2 = 1/4 \quad (31)$$

Решения этого уравнения (оно легко решается графически [49]) в плоскости, например, с абсциссой $|C_\downarrow|^2$ и ординатой $|C_\uparrow|^2$ даются точками пересечения прямых, которые получаются при поочередном решении связи (31) относительно одной из этих величин. Поскольку же эти прямые всюду совпадают, то искомые величины всегда отличны от нуля, исключая только крайние точки: $|C_\uparrow|^2 = 0$, если $|C_\downarrow|^2 = 1/4$, либо же наоборот.

б) Средние значения чисел заполнения состояний при нулевой температуре

$$\langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \{ [1 + e^{-\beta(U-\mu)}] / [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] \} = 1/2 \quad (32)$$

Отсюда следует, что при половинном заполнении ($n = 1$) ns -зоны число атомов со спином вверх и со спином вниз одинаково.

в) Двойное заполнение состояния $u_4 \equiv |1_\uparrow 1_\downarrow \rangle$

$$\langle \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \{ e^{-\beta(U-\mu)} / [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] \} = 0 \quad (33)$$

при нулевой температуре полностью отсутствует.

г) Внутренняя энергия при нулевой температуре имеет вид

$$\begin{aligned} \langle H_j \rangle &= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{(U - 2\mu)e^{-\beta(U-\mu)} - \mu \cdot (e^{-\beta\mu} + 1)}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} - \sqrt{\lambda} \cdot th \sqrt{\lambda} \beta \right) = \\ &= -[(1/2)\mu + \sqrt{\lambda}] = -[(1/2)\mu + \sqrt{(zt)^2(1/4)}] = -(1/2)(z|t| + \mu) < 0 \end{aligned} \quad (34)$$

то есть состояние этой системы при нулевой температуре является вполне устойчивым, поскольку его внутренняя энергия *отрицательна*. Из (32)-(34), и условия обращения энтропии системы в нуль при $T \rightarrow 0$ (согласно теореме Нернста), можно заключить, что это состояние

есть не совокупность хаотически расположенных (по направлениям спинов вверх-вниз) атомов с одним электроном, а *регулярное* чередование их – каждый атом со спином вверх окружён атомами со спинами вниз, и наоборот, то есть реализуется устойчивое *антиферромагнитное* состояние. В этом случае оно является нижайшим и невырожденным по энергии.

Здесь, наверное, уместно привести результаты Нагаоки [50] и Кемени [51], относящиеся к подобному случаю. Точный результат Нагаоки гласит: система, описываемая гамильтонианом Хаббарда, с половинным заполнением её ns -зоны, при $U = \infty$ и $T = 0$ будет ферромагнитной, если число s -электронов будет на *единицу* больше (меньше) числа узлов в ПК-решетке. Однако, если $U < \infty$ и $n = 1$, то основное состояние не может быть ферромагнитным при любом $U < \infty$ [50-51], но при определенном соотношении между t и U [$t/U < 1$] основное состояние заведомо окажется антиферромагнитным, то есть $m \equiv n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 0$, что будет означать $n_{\downarrow} = n_{\uparrow} = 1/2$.

д) Ввиду громоздкости этих выражений, мы приводим здесь фурье-образы только дважды *нулевых* $\Phi\Gamma$ (то есть при $H' = 0$), и при нулевой же температуре (подробности см. в «Математическом приложении»):

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-r}(i\omega_n) + G_{j\sigma 0}^{Mat-a}(i\omega_n) = G_{j\sigma 0}^{Mat}(i\omega_n) = \frac{1/2}{i\omega_n - U + \mu} + \frac{1/2}{i\omega_n + \mu} \quad (35)$$

здесь знаменатели находятся в комплексной плоскости z . Выходя из комплексной плоскости (z расположено в *узкой* полоске, охватывающей лишь действительную ось, так как она соответствует случаю $\beta \rightarrow \infty$), то есть приближаясь к *действительной* оси сверху и снизу от неё, одновременно имея в виду аналитические свойства *запаздывающей* $\Phi\Gamma$ (она есть аналитическая функция переменной z только в *верхней полуплоскости* комплексной переменной z , но может быть аналитически продолжена и в нижнюю полуплоскость z) и *опережающей* $\Phi\Gamma$ (аналитическая функция только в нижней полуплоскости, но может быть аналитически продолжена и в верхнюю полуплоскость), выражение (35) следует переписать так:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-r}(\omega) + G_{j\sigma 0}^{Mat-a}(\omega) = G_{j\sigma 0}^{Mat}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \left(\frac{1/2}{\omega - U + \mu + i\delta} + \frac{1/2}{\omega + \mu - i\delta} \right) \quad (36)$$

Для случая половинного заполнения зоны ($n_{el} = 1$, и тогда $\mu = U/2$ в силу симметрии частица-дырка, $n_{el} \equiv N / N_e$ концентрация электронов, N -число узлов) это выражение *на самой оси* ω примет такой вид [52]:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat}(\omega) = \left(\frac{1/2}{\omega - U/2} + \frac{1/2}{\omega + U/2} \right) \quad (37)$$

то есть, фактически, это выражение даст спектральную плотность одноэлектронных энергетических состояний *уединенного* атома, которое совпадает с таковым, полученным Хаббардом в своих расчётах методом двухвременных температурных функций Грина в *атомном* пределе.

Это же выражение также получено в теории функционала плотности в работе [46], см. там формулу (2.12), стр.29.

Наконец, стоит привести выражения (26) и (28) для случая **нулевой** температуры (подробности см. в «Математическом приложении»; $\tau_1 - \tau_2 \equiv \alpha > 0$):

$$G_{j\sigma}^{Mat-a}(\alpha > 0) = (1/2)(sh\sqrt{\lambda}\alpha - ch\sqrt{\lambda}\alpha)\{\exp[\alpha(\mu - U)]ch\sqrt{\lambda}\alpha + (a/\lambda)sh\sqrt{\lambda}\alpha\} \quad (38)$$

$$G_{j\sigma}^{Mat-r}(\alpha < 0) = (1/2)(sh\sqrt{\lambda}\alpha + ch\sqrt{\lambda}\alpha)[\exp(\alpha\mu)ch\sqrt{\lambda}\alpha - (a/\lambda)sh\sqrt{\lambda}\alpha] \quad (39)$$

где введено обозначение: $a \equiv a_1 a_2 \delta_{\sigma\downarrow} + a_3 a_4 \delta_{\sigma\uparrow}$.

Если в выражениях (26) и (28) совершить преобразование Фурье по разности α , с последующим их преобразованием по координатам (узлам решётки), то можно получить форму *электронных спектров* ε_k , порождаемых однопримесным гамильтонианом (12). Эти спектры можно будет извлечь из особенностей соответствующих $\Phi\Gamma$ – они даются их мнимыми частями.

2.4. Теория возмущений для мацубаровской функции Грина с гамильтонианом однопримесной задачи. Уравнение Дайсона

2.4.1. Введение

В работе [21] построено динамическое среднее поле для экзотически усреднённого гамильтониана Хаббарда [31]. В работе [21] *точно* вычислены все термодинамические функции однопримесной задачи, получены *точные* же выражения для запаздывающей и опережающей функций Грина ($\Phi\Gamma$) (в координатно-временном представлении) этой задачи. Всё это стало возможным благодаря *точной* линеаризации (по возмущению) экспоненты от возмущающей части H'_j однопримесного гамильтониана $H_j = H'_j + H_j^0$:

$$\exp(\pm\beta H'_j) = ch(\sqrt{\lambda}\beta) \pm \lambda^{-1/2} sh(\sqrt{\lambda}\beta) \cdot H'_j, \quad \lambda \equiv a_1 a_2 + a_3 a_4$$

путём удачной перестройки бесконечных рядов (см. (17)). Этот далеко нетривиальный результат, являющийся, тем не менее, *промежуточным* результатом, мог бы быть и вполне *самостоятельным* результатом для случая однопримесных гамильтонианов.

В настоящей работе также показано (и фактически выполнено), как *точно* вычислить мацубаровскую $\Phi\Gamma$ этой однопримесной задачи с помощью *теории возмущений*, воспользовавшись тем, что эта задача имеет *конечное* число (**четыре**) состояний [22].

Из определения мацубаровской ($\equiv$ термодинамической) $\Phi\Gamma$ непосредственно видно, что она зависят только от разности особых «времен» $it \equiv \tau$:

$$\begin{aligned} G_j^{Matsub}(\tau'', \tau') &\equiv -i \langle T[\hat{\Psi}_j(\tau'')\hat{\Psi}_j^+(\tau')] \rangle \equiv -i Sp\{e^{-\beta(H-\Omega-\mu\hat{N})} T[\hat{\Psi}_j(\tau'')\hat{\Psi}_j^+(\tau')]\} = \\ &= -i Sp\{e^{-\beta(H-\Omega-\mu\hat{N})} T[e^{(H-\mu\hat{N})(\tau''-\tau')} \hat{\Psi}_j e^{-(H-\mu\hat{N})(\tau''-\tau')} \hat{\Psi}_j^+]\} = G_j^{Matsub}(\tau'' - \tau') \end{aligned} \quad (40)$$

Здесь использовано свойство следа от произведения операторов под его знаком не менять своего значения при циклической их перестановке (например, $Sp(\hat{1}\hat{2}\hat{3}) = Sp(\hat{3}\hat{1}\hat{2}) = Sp(\hat{2}\hat{3}\hat{1})$) и гейзенберговское представление «временной» зависимости операторов $\hat{\Psi}_j^\pm(\tau)$:

$$\hat{\Psi}_j^\pm(\tau) \equiv e^{\tau(H-\mu\hat{N})}\hat{\Psi}_j^\pm e^{-\tau(H-\mu\hat{N})} \quad (41)$$

Координатная же зависимость этих операторов, в этой задаче, сводится лишь к указанию номера j рассматриваемого узла решётки (в однопримесной задаче пространственные корреляции обычно не учитываются). В гиббсовском множителе $e^{-\beta(H-\Omega-\mu\hat{N})}$ фигурирует термодинамический потенциал Ω в переменных T, V, μ . Его дифференциал в этих переменных имеет вид $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$. Кстати, *термодинамические функции* являются **однородными** функциями **первой** степени (**первого** порядка) относительно всех своих независимых **аддитивных** переменных, и поэтому, например в данном случае этот потенциал можно записать так $\Omega(V, T, \mu) = Vf(T, \mu)$, поскольку объем V тела является аддитивной независимой переменной термодинамической функции Ω .

2.4.2. Однопримесная задача (продолжение разд. 2.2.5.))

Гамильтониан этой задачи имеет вид:

$$\begin{aligned} H_j &= (H'_j) + [H_j^0] = zt_{(jj')}(<\hat{C}_{j\uparrow} > \hat{C}_{j\uparrow}^+ + <\hat{C}_{j\uparrow}^+ > \hat{C}_{j\uparrow} + \\ &+ <\hat{C}_{j\downarrow} > \hat{C}_{j\downarrow}^+ + <\hat{C}_{j\downarrow}^+ > \hat{C}_{j\downarrow}) + [U\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow - \mu(\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow)] \equiv \\ &\equiv (a_1\hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_2\hat{C}_{j\uparrow} + a_3\hat{C}_{j\downarrow}^+ + a_4\hat{C}_{j\downarrow}) + [U\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow - \mu(\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow)] \end{aligned} \quad (40)$$

Здесь z – число ближайших соседей узла j , а $t_{(jj')} \equiv t$ – энергия перескока электрона с узла j на ближайший ему соседний узел. Если этот перескок осуществляется из ns -зоны одного узла решетки в такую же энергетическую зону соседнего узла, то эта энергия оказывается отрицательной $t < 0$. Четыре двухэлектронных состояния узла, описываемые гамильтонианом H_j , таковы:

$$u_1 = |0_\uparrow 0_\downarrow\rangle, u_2 = |1_\uparrow 0_\downarrow\rangle, u_3 = |0_\uparrow 1_\downarrow\rangle, u_4 = |1_\uparrow 1_\downarrow\rangle \quad (41)$$

Действие отдельных частей гамильтониана (40) на эти состояния равны:

$$\begin{aligned} H_j^0 |u_1\rangle &= 0 |u_1\rangle \equiv E_1 |u_1\rangle & H'_j |u_1\rangle &= a_1 |u_2\rangle + a_3 |u_3\rangle \\ H_j^0 |u_2\rangle &= -\mu |u_2\rangle \equiv E_2 |u_2\rangle & H'_j |u_2\rangle &= a_2 |u_1\rangle + a_3 |u_4\rangle \\ H_j^0 |u_3\rangle &= -\mu |u_3\rangle \equiv E_3 |u_3\rangle & H'_j |u_3\rangle &= a_1 |u_4\rangle + a_4 |u_1\rangle \\ H_j^0 |u_4\rangle &= (U - 2\mu) |u_4\rangle \equiv E_4 |u_4\rangle & H'_j |u_4\rangle &= a_2 |u_3\rangle + a_4 |u_2\rangle \end{aligned}$$

то есть функции $|u_i\rangle$ являются собственными для оператора H_j^0 , с собственными значениями E_k ($k=1,2,3,4$):

$$H_j^0 |u_k\rangle = E_k |u_k\rangle \quad (42)$$

тогда как оператор H_j' превращает их в смесь из двух функций (см. (17^d) на стр. 38).

Имея в виду лишь разностную зависимость рассматриваемой $\Phi\Gamma$ от особого времени, можно сразу определить фурье-образ этой $\Phi\Gamma$ по этой разности $\tau'' - \tau' \equiv \tau$ [45]:

$$G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) = \int_0^\beta e^{i\omega_n\tau} G_{j\pm}^{Mat}(\tau) d\tau \quad (43)$$

где $\begin{cases} \omega_n = (2n+1)\pi / \beta - \text{для фермионов} \\ \omega_n = 2n\pi / \beta - \text{для бозонов} \end{cases}$

Определяющее уравнение для $G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n)$ можно записать в таком виде

$$(i\omega_n - H_j \mp i\varepsilon) G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) = 1 \quad (44)$$

Это есть обычное операторное определение $\Phi\Gamma$ (см., например, [12,53]).

Теперь используется полная и ортонормированная система $\{u_k\}$ двухэлектронных состояний u_k узла j , где $k = 1,2,3,4$. Беря недиагональный матричный элемент от уравнения (44) между состояниями $u_{k'}$ и u_k узла j , и вставляя единицу $\sum_{k''} |u_{k''}\rangle \langle u_{k''}|$ между круглой скобкой и $\Phi\Gamma$ в выражении (44), легко получить выражение

$$\sum_{k''} \langle u_{k'} | (i\omega_n - H_j \mp i\varepsilon) \sum_{k''} |u_{k''}\rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle = \langle u_{k'} | | u_k \rangle = \delta_{kk'} \quad (45)$$

пригодное для использования обычной теории возмущений по возмущающей части H_j' полного гамильтониана узла H_j :

$$\sum_{k''} \langle u_{k'} | i\omega_n - H_j^0 \mp i\varepsilon | u_{k''} \rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle - \sum_{k''} \langle u_{k'} | H_j' | u_{k''} \rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle = \delta_{kk'}$$

или

$$(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) \langle u_{k'} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle - \sum_{k''} \langle u_{k'} | H_j' | u_{k''} \rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle = \delta_{kk'} \quad (46)$$

Это уравнение позволяет систематически и последовательно строить нужные поправки по возмущению. Если возмущения нет, то невозмущённая ($\equiv$ нулевая) $\Phi\Gamma$ есть

$$\langle u_{k'} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle |_{H_j'=0} = \delta_{kk'} / (i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) = G_{jk'\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \delta_{kk'} \quad (47)$$

Малые добавки ($\mp i\varepsilon$) относятся к опережающей $\Phi\Gamma(-i\varepsilon)$ и запаздывающей $\Phi\Gamma(+i\varepsilon)$.

2.4.3. Ряд теории возмущений для мацубаровской $\Phi\Gamma$

Из уравнения (9), записанного в более удобном виде:

$$G_{jk'\pm}^{Mat}(i\omega_n) = G_{jk'\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \delta_{kk'} + G_{jk'\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H_j' | u_{k''} \rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle \quad (48)$$

методом последовательных *подстановок* (он отличается от метода последовательных *приближений* тем, что во втором случае первое приближение может быть *произвольным*) легко получить разложение недиагонального матричного элемента $\langle u_{k'} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle \equiv G_{jk'k\pm}^{Mat}(i\omega_n)$ исходной $\Phi\Gamma$ $G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n)$ по возмущению H'_j :

$$G_{jk'k\pm}^{Mat}(i\omega_n)|_{H'_j=0} = G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} G_{jk'k\pm}^{Mat-I}(i\omega_n) &= G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) | u_k \rangle = \\ &= G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle G_{jk\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} G_{jk'k\pm}^{Mat-II}(i\omega_n) &= G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-I}(i\omega_n) = \\ &= G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle G_{jk\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) + \\ &\quad + \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k''} | H'_j | u_k \rangle G_{jk\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} G_{jk'k\pm}^{Mat-III}(i\omega_n) &= G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n)\delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-II}(i\omega_n) = G_{jk'k\pm}^{Mat-II}(i\omega_n) + \\ &\quad + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k''} | H'_j | u_k \rangle G_{jk\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \end{aligned} \quad (52)$$

и так далее.

2.4.4. Уравнение Дайсона

Теперь удобно ввести *определение* некоторой *новой* функции $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$ – так называемой *собственно-энергетической* части $\Phi\Gamma$ – и её разложение

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma}_k(i\omega_n) &= \langle u_k | H'_j | u_k \rangle + \sum_{k'(k' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle + \\ &\quad + \sum_{k''(k', k'' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk''k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k''} | H'_j | u_k \rangle + \dots \end{aligned} \quad (53)$$

Тогда *диагональные* части $\Phi\Gamma$ (50), (51) и (52) можно будет представить в виде выражения

$$G_{jkk\pm}^{Mat}(i\omega_n) = 1 / [i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon - \bar{\Sigma}_k(i\omega_n)] \quad (54)$$

известного в литературе как *уравнение Дайсона* [12,45]. Справедливость этого выражения можно показать чисто *формальными* преобразованиями:

$$G_{jkk\pm}^{Mat}(i\omega_n) = \frac{1}{[(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) - \bar{\Sigma}_k(i\omega_n)]} \equiv \frac{1}{(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon)} \left[\frac{1}{1 - \frac{\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)}{(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon)}} \right] =$$

$$= G_{jk\pm}^{Mat-0} [1 + \bar{\Sigma}_k G_{jk\pm}^{Mat-0} + (\bar{\Sigma}_k G_{jk\pm}^{Mat-0})^2 + \dots] \quad (55)$$

если считать $0 \leq \bar{\Sigma}_k(i\omega_n)/(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) < 1$, и потому пользоваться разложением бесконечно убывающей геометрической прогрессии (хотя разложения физических величин почти никогда не бывают сходящимися рядами – наоборот, они почти всегда являются *асимптотическими* рядами). Из разложения (55), взятого в определённом приближении по возмущению, можно видеть, что оно будет совпадать с диагональной частью соответствующего приближения из выражений (50)-(52). Уравнение Дайсона (54) даёт значительные вычислительные преимущества, поскольку, если функцию $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$ вычислить даже лишь в *первом* порядке по H'_j и подставить полученное выражение для $\bar{\Sigma}_k^I(i\omega_n)$ в уравнение (54), то можно будет увидеть, что это будет означать выполнение суммирования некоторых членов разложения для $\Phi\Gamma$ во *всех* порядках по H'_j . На языке диаграммной техники это означает суммирование некоторой *бесконечной* подпоследовательности диаграмм. В этом как раз и состоит *практическая* польза использования в вычислениях уравнения Дайсона. В рассматриваемом случае однопримесной задачи, как показано ниже, эта собственно-энергетическая часть $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$ вычисляется *точно*, а потому и $\Phi\Gamma$ вычисляется *точно* с помощью уравнения Дайсона.

2.4.5. Аналитическая схема точного решения по теории возмущений

Точное решение задачи получения $\Phi\Gamma$ однопримесной задачи для модели Хаббарда при экзотическом усреднении её одночастичной части можно, как и отмечалось уже в [22], получить и по теории возмущений [12]. Это связано с наличием только **четырёх** состояний u_k рассматриваемого узла решётки, где $k = 1, 2, 3, 4$ то есть благодаря наличию лишь **конечного** числа состояний. На языке теории возмущений это означает, что, обычно *бесконечный* ряд (53), в данном случае оборвётся, сам собой, уже на члене четвёртого порядка по H'_j , поскольку имеется только **три** *промежуточных* состояния у рассматриваемой системы. Этот, четвёртый, член имеет вид:

$$\sum_{k'k''k'''} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk''\pm}^{Mat-0} \langle u_{k''} | H'_j | u_{k'''} \rangle G_{jk'''\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'''} | H'_j | u_k \rangle \quad (56)$$

Имея в виду явный вид возмущения, первый член разложения (53) вообще выпадает, так как он не имеет диагональных матричных элементов. Во всех других матричных элементах остаются только недиагональные. Это приводит к тому, что полное разложение (53) в данной задаче состоит всего из двух членов – членов второго и четвёртого порядков, поскольку поправка третьего порядка также обращается в нуль. Поэтому даже *полное* разложение (53) для данной задачи можно записать очень кратко:

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma}_{jk}(i\omega_n) = & \sum_{k'(k' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle + \\ & + \sum_{k'k''k'''(k',k'',k''' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk''\pm}^{Mat-0} \langle u_{k''} | H'_j | u_{k'''} \rangle G_{jk'''\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'''} | H'_j | u_k \rangle \end{aligned} \quad (57)$$

Фигурирующие здесь матричные элементы вычисляются довольно легко, если использовать равенства (42). Результаты этих вычислений (правда громоздких) таковы:

$$\langle k_1 | \bar{\Sigma}_j(i\omega_n) | k_1 \rangle \equiv \bar{\Sigma}_{jk_1k_1}(i\omega_n) = [a_1 a_2 G_{jk_2\pm}^{Mat-0} + a_3 a_4 G_{jk_3\pm}^{Mat-0}]^I + [...]^{IV} \quad (58)$$

где явный вид поправки четвёртого порядка дается выражением:

$$\begin{aligned} [...]^{IV} = & [a_1 a_2 (a_1 a_2 G_{jk_2\pm}^{Mat-0} + a_3 a_4 G_{jk_3\pm}^{Mat-0}) G_{jk_1\pm}^{Mat-0} G_{jk_2\pm}^{Mat-0} + \\ & + a_1 a_2 a_3 a_4 (G_{jk_2\pm}^{Mat-0} + G_{jk_3\pm}^{Mat-0}) G_{jk_2\pm}^{Mat-0} G_{jk_4\pm}^{Mat-0}]^{IV} \end{aligned} \quad (59)$$

Заключение

В диссертации *аналитически* рассмотрены две *точно* решаемые модели, одна из которых даёт точную свободную энергию классической системы, потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ которой есть *однородная* функция степени n всех своих координат, вторая же, *методом вложенного атома* – *embedded-atom method*, позволяет точно (в рамках этой модели) вычислить все её корреляционные функции.

Кстати, первая модель, по-видимому, позволяет построить *неравновесную* термодинамику Солнечной системы, и даже Вселенной, поскольку Д.Н. Зубарев [28] обобщил теорему вириала на такие ***пространственно неоднородные*** системы, потенциальная же энергия этих систем является *однородной* функцией минус первой степени по координатам тел этих систем.

Кроме этого, *свободная энергия* тела $F(V, T)$ и его *термодинамический потенциал* $\Phi(P, T)$ ***минимальны*** в состоянии *термодинамического равновесия* при ***любых изменениях*** его состояния, если V, T или P, T *остаются постоянными* при этих изменениях (при нулевой температуре эту роль играет *внутренняя энергия* тела).

Вторая же модель позволяет избегать нахождение локальных мацубаровских функций Грина с помощью очень сложной, и столь же громоздкой, процедуры, использующей *операторное действие* $\hat{S}$ (см. выражение (10) на стр. 32).

Список литературы

Статьи автора

1. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Термодинамические функции классических систем // Физика твердого тела, 2010, т. 52, вып. 11, с. 2201-2204.
2. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Динамическое среднее поле в модели Хаббарда // Журнал технической физики, 2010, т. 80, вып. 6, с. 10-15.
3. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Теория возмущений для мацубаровской функции Грина с гамильтонианом однопримесной задачи. Уравнение Дайсона // Журнал технической физики, 2011, т. 81, вып. 4, с. 121-123.
4. Сарры А.М., Сарры М.Ф., К теории функционала плотности // Физика твердого тела, 2012, т. 54, вып. 6, с. 1237-1243.
5. Сарры А.М., Сарры М.Ф., О многочастичном взаимодействии // Журнал технической физики, 2014, т. 84, вып. 4, с. 8-14.
6. Сарры А.М., Об одном точном аналитическом решении в термодинамике // Вестник НовГУ, 2015, № 3(86) ч. 2, с. 85-86.
7. Сарры А.М., Общий вид свободной энергии тела в классической статистике // Вопросы атомной науки и техники, серия «Теоретическая и прикладная физика», 2015, вып. 4, с. 31-33.
8. Воронкова Т.О., Сарры А.М., Сарры М.Ф., Скидан С.Г., Экситонный фазовый переход моттовского типа металл-диэлектрик в сжатом кальции // Физика твёрдого тела, 2017, т.59, вып. 5, с.951-958.

Список цитированной литературы

9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, М.: Наука, 1976, 583 с.
10. Н.Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.- Л.: ОГИЗ, Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1946г.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая механика, М.: Физматгиз, 1963, 703с.
12. С. Реймс, Теория многоэлектронных систем, М.: Мир, 1976.
13. М.Ф. Сарры, Аналитические методы вычисления корреляционных функций в квантовой статистической физике // УФН, 1991, т. 161, №11, с.47-93.
14. Сарры А.М., Сарры М.Ф., О многочастичном взаимодействии // Журнал технической физики, 2014, т. 84, вып. 4, с. 8-14.
15. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev., 1964, 136, B864.

16. В. Кон, Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи Физических Наук, 2002 , т. 172, №3, с. 336.
17. W. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev., 1965, 140, A1133.
18. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Механика, М.: Физматгиз, 1958.
19. Дж. Мак-Коннел, Квантовая динамика частиц, М.: Иностранная литература, 1962.
20. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Термодинамические функции классических систем // Физика твердого тела, 2010, т. 52, вып. 11, с. 2201-2204.
21. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Динамическое среднее поле в модели Хаббарда // Журнал технической физики, 2010, т. 80, вып. 6, с. 10-15.
22. Сарры А.М., Сарры М.Ф., Теория возмущений для мацубаровской функции Грина с гамильтонианом однопримесной задачи. Уравнение Дайсона // Журнал технической физики, 2011, т. 81, вып. 4, с. 121-123.
23. Р. Фейнман, Статистическая механика, М.: Мир, 1978.
24. Yi. Wang, Classical mean-field approach for thermodynamics: Ab initio thermophysical properties of cerium // Phys. Rev. B, 2000, v.61, Iss.18, p. R11863-866.
25. М.Ф. Сарры, Термодинамическая теория уравнения состояния вещества // Журнал технической физики, 1998, т. 68, № 10.
26. С. Фарлоу, Уравнения с частными производными, М.: Мир, 1985, 384с.
27. J. Akella, G. Smith, etc, Static high pressure diamond-anvil studies on uranium to 50 GPa // Phys. Chem. Solids, 1985, 46, 3.
28. Д.Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, М.: Наука (1971).
29. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.-Л.: ГИТТЛ, 1949, 736 с.
30. П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов, Физика твердого тела, Н. Новгород: ННГУ, 1993.
31. J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands // Proc. Roy. Soc., 1963, A276, 238.
32. J Bouchet, B Siberchicot, F Jollet and A Pasturel, Equilibrium properties of delta-Pu: LDA+U calculations (LDAequiv local density approximation) // J. Phys. cond. Matter, 2000, 12, p. 1723-1733.
33. W. Metzner, D. Vollhardt, Correlated Lattice Fermions in $d=\infty$ Dimensions // Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 324.
34. F. Muller-Hartman, Correlated fermions on a lattice in high dimensions // Z. Phys., 1989, B74, 507.
35. А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М.: Физматгиз, 1962.
36. Н.Н. Боголюбов, С.В. Тябликов, Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике // ДАН СССР, 1959, т. 126, №1, 53.

37. T. Matsubara, A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics // Prog. Theor. Phys., 1955, 14(4), 351.
38. M.S. Daw, M.I. Baskes, Quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // Rhys. Rev. Lett., 1983, 50, No.17, 1285.
39. M.S. Daw, M.I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B, 1984, v.29, Iss.12, p.6443.
40. M.S. Daw. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method // Phys. Rev. B, 1989, v.39, Iss.11, p.7441.
41. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth et al., Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions // Rev. Mod. Phys., 1996, 68, Iss. 1, p.13.
42. A. Georges, G. Kotliar, Hubbard model in infinite dimensions // Phys. Rev., 1992, B45, Iss.12, p. 6479.
43. Зубарев Д.Н., Двухвременные функции Грина в статистической физике // УФН, 1960, 71, 71-116.
44. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands // Proc. Roy. Soc., A236, p. 238 (1963): I-1963, II-1964a, III-1964b, IV-1965, V-1967.
45. Р. Маттук. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел, М.:Мир, 1969, 366с.
46. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, Материалы с сильными электронными корреляциями // УФН, 2008, т.78, №1.
47. L.G. Caron, G.W. Pratt, Correlation and Magnetic Effects in Narrow Energy Bands. II // Rev. Mod. Phys., 1968, 40, Iss. 4, p. 802.
48. Д.И. Хомский, Электронные корреляции в узких зонах (модель Хаббарда) // ФММ, 1970, т.29, вып.1, 31-57.
49. У.Харрисон. Теория твёрдого тела, М.: Мир,1972.
50. Y. Nagaoka, Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled s Band // Phys. Rev., 1966, v.147, Iss. 1, p.392.
51. G. Kemeny. Phys. Rev. Lett, 1967, **25A**, 307.
52. Д.Таулес. Квантовая механика систем многих частиц, М.: ИИЛ, 1963.
53. А.С. Давыдов. Теория твёрдого тела, М.: Физматлит, 1976.

Приложения

Математическое приложение к первому разделу

1. Теоремой вириала (*TB*) обычно называют соотношение между давлением, кинетической и потенциальной частями внутренней энергии и объёмом рассматриваемой системы [23,8]. В книгах [23,8] даётся вывод *TB* для частного случая классической системы с потенциалом взаимодействия её структурных единиц (электронов, атомов, ...) в виде функции их координат с заданной степенью однородности ($\equiv U_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$). В работе [24] дан более простой и квантово-механический вывод *TB*, основанный на вариационном принципе квантовой механики и теории возмущений в форме виртуальной работы [27]:

1) из операторного равенства $\hat{P} = -\partial H / \partial V$ следует выражение для давления $P(V, T) = \langle \partial H / \partial V \rangle_H$, где усреднение $\langle \dots \rangle_H$ по состояниям H может быть квантовомеханическим по основному состоянию, или гиббсовским по всем его состояниям, то есть:

$$\langle \dots \rangle_H \equiv \langle 0 | \dots | 0 \rangle, \text{ либо } \langle \dots \rangle_H \equiv \text{Sp}[e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \dots] / \text{Sp}[e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}]; \beta \equiv 1 / kT;$$

2) далее, используется вариационный принцип: вместо полностью штрихованных уравнений $H'|m\rangle' = E'_m|m\rangle'$ берутся полуштрихованные уравнения $H'|m\rangle = E'_m|m\rangle$, что вносит в вычисление величины $(E'_m - E_m)$ ошибку, пропорциональную ε^2 ;

3) если при равномерном и всестороннем сжатии тела все линейные размеры L его объёма также изменились изотропно: т. е. $L \rightarrow L' = (1 - \varepsilon)L$, то $V' = (1 - 3\varepsilon)V$, где штрихованные величины относятся к сжатому состоянию тела;

4) теперь используется теория возмущений в форме виртуальной работы: $P(V, T) = -\langle \partial H / \partial V \rangle_H = -\lim_{V' \rightarrow V} \langle (H' - H) / (V' - V) \rangle_H$;

5) далее, поскольку $H - H_{kin} = \sum_n U_n(r)$, то $(H - H_{kin})' \equiv H'_{pot} = \sum_n (1 + \varepsilon n) U_n(r)$ и поэтому возмущённая часть потенциала равна $H'_{pot} - H_{pot} = \varepsilon \sum_n n U_n^{pot}(r)$;

6) наконец, получается искомое выражение:

$$\begin{aligned} -P_{pot}(V, T) &= \lim_{V' \rightarrow V} \langle (H'_{pot} - H_{pot}) / (V' - V) \rangle = \\ &= \langle \sum_n n U_n^{pot}(r) / (-3V) \rangle \rightarrow 3VP_{pot}(V, T) = \sum_n n E_n^{pot}(V, T) \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

В случае отсутствия взаимодействия между структурными единицами системы, классической или квантовой, её *TB*, очевидно, должна иметь вид (если угодно, можно посмотреть в [8] стр. 185, формулу (56,8) и стр. 199, (61,5)):

$$3VP_{kin}(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T).$$

Поэтому наиболее общая форма *TB* должна иметь вид:

$$3VP(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + \sum_n nE_n^{pot}(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) +$$

$$+ [\sum_n nE_n^{pot}(V, T) / \sum_n n] \sum_n n = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + E_{av}^{pot}(V, T) \sum_n n \quad (\Pi 2)$$

2. При решении уравнений в частных производных первого порядка для функций, зависящих от двух независимых переменных (например, давления $P(V, T)$) необходимо задавать краевые (или граничные) условия типа: $P(V, T_0) = f_1(V)$ (изотерма), либо же изобару $P(V_0, T) = f_2(T)$, выбирая из этих условий более удобные в смысле простоты решения исходного уравнения. При использовании метода характеристик, вместо исходных независимых переменных V, T , вводят новые переменные (они обычно обозначаются как s, τ), причём так, чтобы переменная s всегда изменялась вдоль характеристик рассматриваемого уравнения, а переменная τ – вдоль оси той переменной, которая в краевых условиях *не фиксируется*. Вот примерные схемы (Рисунок 1) [24]:

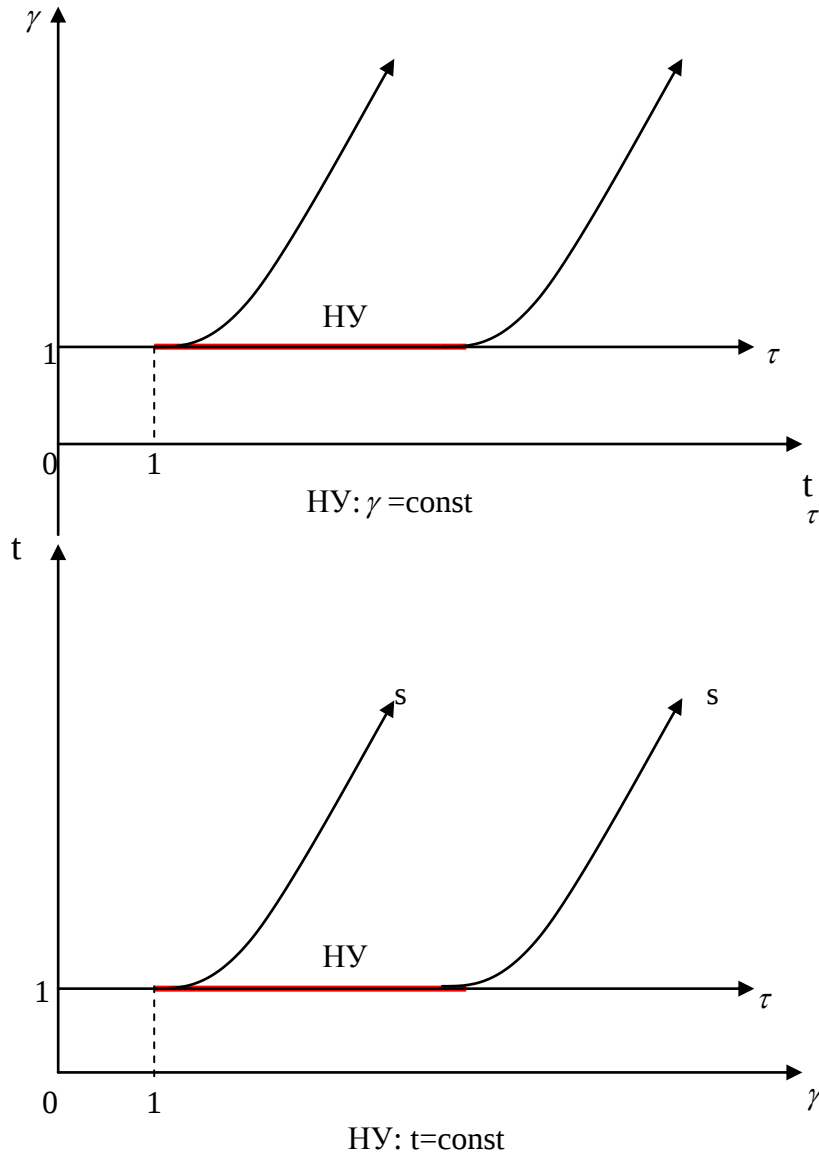


Рисунок 1. Схемы решения уравнений методом характеристик

Теперь, в качестве примера (и для справок) здесь будет построено решение методом характеристик только одного из двух уравнений – именно уравнения (14) для давления $P(\gamma, t)$, и то с использованием лишь одного вида начального условия $P(\gamma, t_0) \equiv f_1(\gamma)$ – изотермы, поскольку для функции $f_1(\gamma)$ имеются более или менее надёжные экспериментальные данные. Решения других уравнений строятся аналогично.

Для решения уравнения (14) методом характеристик удобно переписать его так:

$$t(\partial P / \partial t)_\gamma + (3/n)\gamma(\partial P / \partial \gamma)_t = [(n-3)/n]P(\gamma, t) \quad (\text{ПЗ})$$

Решать это уравнение надо с краевыми условиями типа $P(V, T_0) = f_1(V)$. Поскольку здесь в краевых условиях не фиксируется объём, то новую переменную τ следует направить вдоль (либо параллельно) оси объёмов.

Уравнения характеристик уравнения (ПЗ) имеют вид:

$$\frac{dt}{ds} = t; \quad \frac{d\gamma}{ds} = \left(\frac{3}{n}\right)_\gamma \quad (\text{П4})$$

Их решения суть:

$$t(s) = C_1 \exp(s); \quad \gamma(s) = C_2 \exp\left(\frac{3}{n}s\right) \quad (\text{П5})$$

Для определения констант C_1 и C_2 можно взять случай $s = 0$ и, вводя новые координаты s и τ , вместо старых γ и t , потребовать, чтобы s изменялась вдоль характеристик, а τ – вдоль оси объёмов (плоскость с абсциссой x и ординатой y есть плоскость (x, y)). Эти условия действительно выполнимы, поскольку в случае линейных уравнений первого порядка начальное условие, заданное в некоторой точке оси γ , переносится в плоскости (γ, t) вдоль лишь одной линии – характеристики, исходящей из этой точки. Этим условиям на s и τ отвечают зависимости $t(s) = t(s=0) \exp(s) = 1 \exp(s)$ и $\gamma(s) = \gamma(s=0) \exp[(3/n)s] = \tau \exp[(3/n)s]$, поскольку согласно начальным условиям: $t(s=0) = 1$, а $\gamma(s=0) = \tau$.

Исключая из этих уравнений параметр s , легко получить τ -параметрическое **неявное** уравнение характеристик в плоскости (γ, t) :

$$t(\gamma; \tau) = (\gamma / \tau)^{n/3} \quad (\text{П6})$$

Вдоль характеристик (П6) для давления $P = P(s)$ получается обыкновенное дифференциальное уравнение с начальным условием $P(s=0) = f_1(\tau)$:

$$dP / ds = [(n-3)/n] P(s) \quad (\text{П7})$$

и поэтому решение исходного уравнения (ПЗ) в плоскости (γ, t) есть:

$$P(\gamma, t) = f_1[\gamma \cdot t^{-3/n}] t^{(n-3)/n} \quad (\text{П8})$$

правильность которого легко проверить прямой подстановкой в (П3).

Ортогональная проекция *first curve* комнатной изотермы урана на плоскость (γ, t) (Рисунок 2), с концов которой исходят начальная $\tau_a(t_1 = (\gamma / \tau_a)^6)$ и конечная $\tau_b(t_2 = (\gamma / \tau_b)^6)$ характеристики уравнения (14).

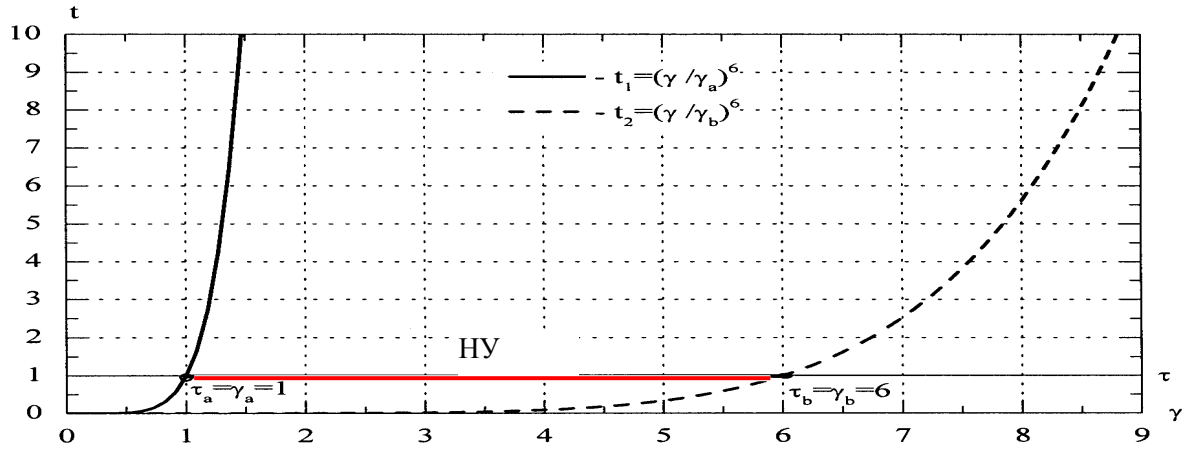


Рисунок 2. Начальная и конечная характеристики и начальное условие

Эти три линии вместе ограничивают область однозначных его решений. Здесь, в качестве примера, положено $n = -18$, как это получается из обобщённой теоремы вириала (24) для случая центрального потенциала Леннарда-Джонса.

Математическое приложение ко второму разделу

1. Замечание по поводу формулы Вейля (1928г.)

Эта формула имеет вид [40]:

$$\exp(\alpha \hat{F} + \beta \hat{M}) \equiv \exp(\beta \hat{M}) \exp(\alpha \hat{F}) \exp\{(1/2)[\hat{M}, \hat{F}]_-\}$$

Однако, экспонента $\exp(-\beta H_j) = \exp[-\beta(H'_j + H_j^0)]$ на стр.35, представляется в виде произведения только двух экспонент $\exp(-\beta H'_j) \exp(-\beta H_j^0)$, то есть без их коммутатора, хотя этот коммутатор и не равен нулю. Под знаком следа $\exp(-\beta H_j)$ можно представить в виде произведения $\exp(-\beta H'_j) \cdot \exp(-\beta H_j^0)$, поскольку тогда возможна циклическая перестановка операторов, которая может менять порядок их действия:

$$Sp\{\dots \exp[-\beta(H'_j + H_j^0)]\} = Sp[\dots \exp(-\beta H'_j) \exp(-\beta H_j^0)] = Sp[\exp(-\beta H_j^0) \dots \exp(-\beta H'_j)]$$

согласно свойствам следа.

Здесь, вероятно, полезно привести простой, но точно решаемый, пример. Пусть дан оператор $\exp(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)$, где $[a\hat{C}_\uparrow^+, \mu\hat{n}_\uparrow]_- = -a\mu\hat{C}_\uparrow^+ \neq 0$. Теперь данную экспоненту можно представить в виде точного ряда:

$$\exp(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow) = 1 + (1/2!)(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)^2 + (1/3!)(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)^3 + \dots$$

Можно непосредственным вычислением убедиться, что:

$$(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)^2 = a\mu\hat{C}_\uparrow^+ + \mu^2\hat{n}_\uparrow;$$

$$(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)^3 = a\mu^2\hat{C}_\uparrow^+ + \mu^3\hat{n}_\uparrow \text{ и так далее.}$$

Это можно строго доказать, используя метод индукции. Теперь уже легко получить, перестраивая исходный ряд в два ряда, что

$$\exp(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow) = 1 + \left(\frac{a}{\mu}\hat{C}_\uparrow^+ + \hat{n}_\uparrow\right)(e^\mu - 1).$$

Аналогично:

$$\exp(\mu\hat{n}_\uparrow) = 1 + \hat{n}_\uparrow[\exp(\mu) - 1]$$

$$\exp(a\hat{C}_\uparrow^+) = 1 + a\hat{C}_\uparrow^+$$

Теперь непосредственным вычислением можно убедиться, что

$$Sp[\exp(a\hat{C}_\uparrow^+ + \mu\hat{n}_\uparrow)] = Sp[\exp(a\hat{C}_\uparrow^+)\exp(\mu\hat{n}_\uparrow)] = 2(e^\mu + 1), \text{ хотя их коммутатор и не равен}$$

$$\text{нулю: } [a\hat{C}_\uparrow^+, \mu\hat{n}_\uparrow]_- = -a\mu\hat{C}_\uparrow^+ \neq 0.$$

2. Некоторые подробности аналитического вычисления конкретных функций Грина однопримесного гамильтониана

Аналитически мацубаровская запаздывающая функция Грина для рассматриваемого случая однопримесного гамильтониана имеет вид ($\gamma \equiv \alpha - \beta$):

$$\begin{aligned} G_{j\uparrow}(\tau - \tau' \equiv \alpha > 0) &= -Sp[e^{-\beta H_j} \hat{C}_{j\uparrow}(\tau) \hat{C}_{j\uparrow}^+(\tau')] / Spe^{-\beta H_j} = \\ &= -Sp[e^{-\beta H_j} e^{\tau H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\tau H_j} e^{\tau' H_j} \hat{C}_{j\uparrow}^+ e^{-\tau' H_j}] / Spe^{-\beta H_j} = \\ &= -Sp[e^{-\beta H_j} e^{\alpha H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H_j} \hat{C}_{j\uparrow}^+] / Spe^{-\beta H_j} = -Sp[e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H_j} \hat{C}_{j\uparrow}^+] / Spe^{-\beta H_j} = \\ &= e^{-\beta H_j} = -[<1| \dots |1> + <2| \dots |2> + <3| \dots |3> + <4| \dots |4>] / Spe^{-\beta H_j} = \\ &= -[<1| \dots |1> + <3| \dots |3>] / Spe^{-\beta H_j} = \\ &= -[<1| \dots e^{-\alpha H_j} |2> + <3| \dots e^{-\alpha H_j} |4>] / Spe^{-\beta H_j} \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

поскольку $\hat{C}_{j\uparrow}^+ |2> = \hat{C}_{j\uparrow}^+ |4> = 0, \hat{C}_{j\uparrow}^+ |1> = |2>, \hat{C}_{j\uparrow}^+ |3> = |4>.$ Далее удобно иметь перед глазами явное выражение для возмущающей части однопримесного гамильтониана:

$$H'_j = a_1 \hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_2 \hat{C}_{j\uparrow} + a_3 \hat{C}_{j\downarrow}^+ + a_4 \hat{C}_{j\downarrow} \quad (\text{П2})$$

и *линеаризованный* вид экспоненты от этого возмущения:

$$\exp(\pm \beta H'_j) = ch \sqrt{\lambda} \beta \pm (1 / \sqrt{\lambda}) sh(\sqrt{\lambda} \beta) \cdot H'_j \equiv A_\beta \pm B_\beta H'_j \quad (\text{П3})$$

а также и собственные значения оператора H_j^0 для его собственных функций

$$\left. \begin{aligned} H'_j |1\rangle &= a_1 |2\rangle + a_3 |3\rangle; \cdot H_j^0 |1\rangle = 0 \cdot |1\rangle \\ H'_j |2\rangle &= a_2 |1\rangle + a_3 |4\rangle; \cdot H_j^0 |2\rangle = -\mu \cdot |2\rangle \\ H'_j |3\rangle &= a_1 |4\rangle + a_4 |1\rangle; \cdot H_j^0 |3\rangle = -\mu \cdot |3\rangle \\ H'_j |4\rangle &= a_2 |3\rangle + a_4 |2\rangle; \cdot H_j^0 |4\rangle = (U - 2\mu) \cdot |4\rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{П4})$$

Таким образом, вначале надо вычислить два матричных элемента в (П1), и потом уже след от гиббсовского множителя $\exp(-\beta H_j)$.

Вычисление матричных элементов:

$$\begin{aligned} 1) & \langle 1 | \dots e^{-\alpha H_j} | 2 \rangle = \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H_j} | 2 \rangle = \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H'_j} e^{-\alpha H_j^0} | 2 \rangle = \\ & = \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H'_j} | 2 \rangle e^{\alpha \mu} = \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H'_j} | 2 \rangle e^{\alpha \mu} = \\ & = \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} (A_\alpha - B_\alpha \cdot H'_j) | 2 \rangle e^{\alpha \mu} = A_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} | 2 \rangle e^{\alpha \mu} - \\ & - B_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} \cdot H'_j | 2 \rangle e^{\alpha \mu} = A_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H_j} | 1 \rangle e^{\alpha \mu} - \\ & - B_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} \cdot (a_2 \hat{C}_{j\uparrow} + a_3 \hat{C}_{j\downarrow}^+) | 2 \rangle e^{\alpha \mu} = A_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H'_j} e^{\gamma H_j^0} | 1 \rangle e^{\alpha \mu} - \\ & - a_3 B_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H_j} | 3 \rangle e^{\alpha \mu} = A_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H'_j} | 1 \rangle e^{\alpha \mu} - a_3 B_\alpha \langle 1 | e^{\gamma H'_j} | 3 \rangle e^{\alpha \mu} e^{-\gamma \mu} = \\ & = A_\alpha \langle 1 | A_\gamma + B_\gamma H'_j | 1 \rangle e^{\alpha \mu} - a_3 B_\alpha \langle 1 | A_\gamma + B_\gamma H'_j | 3 \rangle e^{\alpha \mu} e^{-\gamma \mu} = \\ & = A_\alpha A_\gamma e^{\alpha \mu} \langle 1 | 1 \rangle - a_3 B_\alpha e^{(\alpha - \gamma) \mu} \langle 1 | A_\gamma + B_\gamma H'_j | 3 \rangle = \\ & = A_\alpha A_\gamma e^{\alpha \mu} - a_3 B_\alpha B_\gamma e^{\beta \mu} \langle 1 | H'_j | 3 \rangle = A_\alpha A_\gamma e^{\alpha \mu} - a_3 a_4 B_\alpha B_\gamma e^{\beta \mu} \langle 1 | \hat{C}_{j\downarrow} | 3 \rangle = \\ & = A_\alpha A_\gamma e^{\alpha \mu} - a_3 a_4 B_\alpha B_\gamma e^{\beta \mu} \end{aligned} \quad (\text{П5})$$

$$\begin{aligned} 2) & \langle 3 | \dots e^{-\alpha H_j} | 4 \rangle = \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H_j} | 4 \rangle = \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} e^{-\alpha H'_j} e^{-\alpha H_j^0} | 4 \rangle = \\ & = \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} (A_\alpha - B_\alpha H'_j) | 4 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} | 4 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} - \\ & - B_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} \cdot H'_j | 4 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H_j} | 3 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} - \\ & - B_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H_j} \hat{C}_{j\uparrow} \cdot (a_2 \hat{C}_{j\uparrow} + a_4 \hat{C}_{j\downarrow}^+) | 4 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H'_j} e^{\gamma H_j^0} | 3 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} - \\ & - a_4 B_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H_j} | 1 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H'_j} | 3 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\gamma \mu} - \\ & - a_4 B_\alpha \langle 3 | e^{\gamma H'_j} | 1 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha \langle 3 | A_\gamma + B_\gamma H'_j | 3 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\gamma \mu} - \\ & - a_4 B_\alpha \langle 3 | A_\gamma + B_\gamma H'_j | 1 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = A_\alpha A_\gamma e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\gamma \mu} + \\ & + A_\alpha B_\gamma \langle 3 | a_1 \hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_4 \hat{C}_{j\downarrow}^+ | 3 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\gamma \mu} - a_4 B_\alpha B_\gamma \langle 3 | a_1 \hat{C}_{j\uparrow}^+ + a_3 \hat{C}_{j\downarrow}^+ | 1 \rangle e^{-\alpha(U-2\mu)} = \\ & = A_\alpha A_\gamma e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\gamma \mu} - a_3 a_4 B_\alpha B_\gamma e^{-\alpha(U-2\mu)} = \\ & = A_\alpha A_\gamma e^{-\alpha(U-\mu)} e^{-\gamma \mu} - a_3 a_4 B_\alpha B_\gamma e^{-\alpha(U-2\mu)} \end{aligned} \quad (\text{П6})$$

Аналогично вычисляются и другие матричные элементы.

Таким образом, получено выражение для (П1):

$$\begin{aligned} G_{j\uparrow}(\tau - \tau' \equiv \alpha > 0) &= -[\langle 1 | \dots e^{-\alpha H_j} | 2 \rangle + \langle 3 | \dots e^{-\alpha H_j} | 4 \rangle] / \text{Spe}^{-\beta H_j} = \\ &= -[(\text{П5}) + (\text{П6})] / \text{Spe}^{-\beta H_j} = -[A_\alpha A_\gamma (e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)} e^{\beta\mu}) - \\ &- a_3 a_4 B_\alpha B_\gamma (e^{\beta\mu} + e^{-\alpha(U-2\mu)})] / \text{Spe}^{-\beta H_j} \end{aligned} \quad (\text{П7})$$

3. Фурье-образы дважды нулевых (то есть при $H'_j = 0 \cdot u \cdot T = 0$) функций Грина

Так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} G_0^r(\alpha) = -\frac{1}{2} \exp[-\alpha(U - \mu)]$$

то её фурье-преобразование по α есть

$$G_0^r(i\omega_n) = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \cdot \exp(i\omega_n \tau) \cdot \exp[-\alpha(U - \mu)] = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{i\omega_n - U + \mu} \quad (\text{П8})$$

так как

$$\lim_{T \rightarrow 0} G_0^a(\alpha) = \frac{1}{2} \exp(\alpha\mu)$$

то её фурье-преобразование по α есть

$$G_0^a(i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^0 d\tau \cdot \exp(i\omega_n \tau) \cdot \exp(\alpha\mu) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{i\omega_n + \mu} \quad (\text{П9})$$

При получении этих выражений учтено, что $\alpha = \tau_1 - \tau_2 > 0$ для $G_0^r(\alpha)$ и $\alpha < 0$ для $G_0^a(\alpha)$.