

*На правах рукописи*

*А. Сарры*

***САРРЫ АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ***

Точное вычисление термодинамических функций  
некоторых модельных систем

*Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика*

*Автореферат диссертации, представленной на соискание  
учёной степени кандидата физико-математических наук*

*МОСКВА - 2017*

Диссертацией была выполнена на кафедре теоретической физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов».

***Научный руководитель***

Рудой Юрий Григорьевич - доктор физико-математических наук, профессор, кафедры теоретической физики и механики ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», г. Москва.

***Официальные оппоненты:***

1. Кудасов Юрий Бориславович - доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник научно-производственного центра физики (НПЦФ) ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров.
2. Хамзин Айрат Альбертович - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра теоретической физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань.

***Ведущая организация:***

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ОИФ РАН), г. Москва.

Защита состоится 26 апреля 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.168.11 при ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» (173003, Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41).

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» (173003, Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41).

Учёный секретарь диссертационного совета Д 212.168.11



Д. В. Коваленко.

## АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ

Разработка *аналитических* методов для расчета термодинамических параметров твёрдых тел, в частности кристаллов, всегда представляла собой одну из главных целевых задач 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 *точного и явного* аналитического выражения для свободной энергии тела в классической статистике.

Во втором разделе диссертации аналитически рассматривается вопрос введения *динамического среднего поля* в кристалле, на основе гамильтониана Хаббарда (для *ns*-зон), в рамках модели *вложенного атома – embedded-atom method*, с последующим вычислением всех термодинамических функций кристалла, а также причинной, запаздывающей и опережающей мацубаровских функций Грина (ФГ). Некоторые результаты этого раздела диссертации сравниваются с известными, более точными (то есть в рамках более точных моделей) вычислениями, например, со спектральной плотностью уединенного атома (хаббардовский результат-метод двухвременных температурных ФГ [1], результат Изюмова-Курмаева [2]- теория функционала плотности и антиферромагнетизм Нагаоки при половинном заполнении электронной зоны в основном состоянии кристалла [3]).

## 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 в нашей модели является *однородной* функцией) в рамках классической статистики. Этот аналитический результат является совершенно новым результатом.

В *квантовой* части диссертации таковыми результатами являются основные термодинамические параметры однопримесного гамильтониана (модели вложенного атома) – это внутренняя энергия и основные корреляционные функции (КФ) рассматриваемой модели, в том числе, её причинные, запаздывающие и опережающие мацубаровские ФГ.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по классической части дают возможность *аналитически* строить *всю* термодинамику классических систем с *однородными* потенциальными энергиями.

Результаты по квантовой части позволяют *точно* 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 проводились с использованием:

- 1) метода характеристик (при решении дифференциальных уравнений в частных производных);
- 2) теории возмущений для многих взаимодействующих тел;
- 3) метода ФГ в теории многих взаимодействующих тел;
- 4) теории динамического среднего поля на основе метода вложенного атома.

## ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- 1) **в классической части диссертации:**
  - a) установление *точного и явного* вида свободной энергии классического тела с *однородной* потенциальной энергией, позволяющей строить всю термодинамику таких систем;
- 2) **в квантовой части диссертации:**
  - a) вычисление точных термодинамических параметров электронной системы кристалла для однопримесного гамильтониана;
  - b) точное вычисление запаздывающей и опережающей локальных ФГ для этого однопримесного гамильтониана;
  - c) 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 по *классической части* диссертации *не являются модельными* – они суть точные аналитические результаты (для систем с *однородной потенциальной энергией*), и поэтому не нуждаются в специальном их обосновании.

Результаты по *квантовой части*, то есть по однопримесному гамильтониану (широко используемое приближение в задачах по твёрдому телу), приводят к известным выражениям, например, к *антиферромагнетизму* Нагаоки [3] для половинного заполнения энергетической  $ns$ -зоны, и к *спектральной плотности* уединённого атома, взятых при нулевой температуре. Этот результат совпадает с выражением, полученным Хаббардом в своих расчётах методом двухвременных температурных ФГ в атомном пределе [1], и с результатом Изюмова-Курмаева [2] в теории функционала плотности, в том же пределе.

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) ЛШ 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 все термодинамические функции (ТФ) тела (с *однородной потенциальной энергией*), в рамках классической статистики (см. ниже). Таким образом, *модельность* этого раздела состоит в том, что

здесь рассматриваются лишь системы, потенциальная энергия которых есть *однородная функция n-ой степени* всех своих координат.

Результаты этого раздела опубликованы в работе [1\*].

Во втором разделе диссертации *ТФ кристалла* вычисляются *аналитически точно* (в рамках приближения «*вложенного атома*»), то есть фактически путем введения *динамического среднего поля*. Этот подход имеет 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 сведением гамильтониана Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{i\sigma} + (U/2) \sum_{j\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j(-\sigma)} \equiv [t_{(ij)} \equiv t] \sum_{(ij)\sigma} \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{i\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \quad (1)$$

к так называемому *однопримесному* гамильтониану кристалла, путём сведения его двухузельной части к одноузельной, который, после этого, представляет собой гамильтониан лишь одного узла кристалла:

$$H_j = [zt \sum_{\sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ \langle \hat{C}_{j\sigma} \rangle + \langle \hat{C}_{j\sigma}^+ \rangle \hat{C}_{j\sigma})] + [(U/2) \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j(-\sigma)} - \mu \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma}] \equiv H_j^t + H_j^0 \quad (2)$$

здесь  $z$  – число ближайших соседей узла  $j$ , а  $\mu$  – химический потенциал его электронов, буква  $t$  есть кинетическая энергия перескока электрона с узла  $j$  на ближайший его узел. Гамильтониан (2) как раз и определяет *модельность* системы, которая рассматривается во втором разделе диссертации.

Результаты этого раздела опубликованы в работах [2\*-3\*].

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении к первому разделу излагаются физические и математические мотивы аналитического рассмотрения каждой из двух глав первого раздела диссертации, а также фактически полученные результаты такого рассмотрения по каждой из этих глав.

**В первом разделе диссертации** рассматривается *точное* (но содержащее неизвестную функцию от одного сложного аргумента) выражение для свободной энергии *классического* тела, которое получено в книге [4] на основе точной же его статистической суммы. В книге [4] эта задача ставится так: «*Потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция n-го порядка от их координат. Воспользовавшись соображениями подобия, определить, какой вид должна иметь свободная энергия такого тела в классической статистике.*». Ответ в книге [4] имеет вид:

$$F = -3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NT \ln T + NT\varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right) \quad (3)$$

Здесь *неизвестной* функцией является  $\varphi(\kappa)$ , от *одного* аргумента  $\kappa \equiv (VT^{-3/n}/N)$ . В диссертации эта функция  $\varphi$  конкретизируется, то есть находится её *точный явный* вид путём совместного решения двух *точных* соотношений, взятых из той же книги [4]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4)$$

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NT \equiv 3aNT \quad (5)$$

где выражение (5) есть теорема вириала (ТВ) для рассматриваемой потенциальной энергии (см. стр.112 в книге [4]), степени  $n$  её однородности.

Уравнения (4)-(5) в книге [4] (да и вообще, в какой-либо физической литературе – книжной или периодической, нашей или зарубежной) *совместно* не используются, например, для конкретизации функции  $\varphi$  в выражении (3), или каких-либо иных целей, поскольку нигде не фигурируют совместные решения уравнений (4)-(5). Но как раз совместное решение уравнений (4)-(5) и позволяет выразить *точный явный* вид функции  $\varphi(x)$  через некоторую функцию  $f_1(x)$ , которая находится из решения системы (4)-(5):

$$\varphi(x) = 3[a - (x_0/n)f_1(x_0)] - \int_{x_0}^x f_1(x)dx \quad (6)$$

Здесь аргумент функции  $\varphi(x)$ , и *известной* функции  $f_1(x)$ , имеет вид:  $x \equiv \gamma t^{-3/n}$ .

Реальный потенциал взаимодействия, например, атомов, как *целых единиц*, в твёрдом теле, разумеется, не известен, поэтому фактические аналитические расчёты часто начинаются с использования *неоднородных* затравочных потенциалов, но тогда точное выражение (3) невозможно использовать, поскольку оно получено для *однородного* потенциала. Широко используемый *неоднородный* затравочный потенциал обычно является смесью функций разного порядка (степени) однородности, и простейшим примером такого потенциала является центральный потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = A/r^{12} - B/r^6 \quad (7)$$

где  $A$  и  $B > 0$ . Поэтому, чтобы иметь возможность использовать *точную* формулу (3), в диссертации предлагается воспользоваться неким «*обобщением*» ТВ (5) на случай сложных центральных потенциалов типа:

$$U(r) = \sum_n U_n(r) = \sum_n A_n / r^n; A_n \neq 0 \quad (8)$$

Такое «обобщение» теоремы вириала на случай потенциала (6), выполнено в работе [5]:

$$\begin{aligned}
3VP(V, T) &= 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + \sum_n nU_n^{pot}(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + \\
&+ [(\sum_n nU_n^{pot}) / \sum_n n] \sum_n n = 3(\gamma - 1)E_{kin}(V, T) + U_{pot}^{aver}(V, T) \sum_n n = \\
&= [3(\gamma - 1) - \sum_n n] E_{kin}(V, T) + E(V, T) \sum_n n
\end{aligned} \tag{9}$$

Здесь стоит отметить, что выражение (9) является *точным*, поскольку оно получено в работе [5] только путём *тождественных* преобразований *исходного точного* выражения. Этой «теоремы» вириала вполне достаточно, чтобы иметь возможность замкнуть соотношение (4) и получить два *замкнутых* уравнения для энергии и давления. Именно для этого и использовалась «теорема» вириала (9) в работах [2\*] и [3\*]. Поскольку, однако, величина  $\sum_n n$  не является собственным значением оператора Эйлера ( $\mathbf{r}\partial / \partial \mathbf{r}$ ) для *усреднённой*

потенциальной функции  $\left[ \frac{\sum_n nU_n^{pot}}{\sum_n n} \right]$ , фигурирующей в (9), то её невозможно прямо

использовать в выражении (3) – её, так сказать, «порядок однородности»  $\sum_n n$  нужно заново определить, решив уравнение Эйлера на собственные функции и собственные значения:

$$r \left( \frac{d}{dr} \right) \left[ \frac{\sum_n nU_n^{pot}}{\sum_n n} \right] = \lambda \left( \frac{\sum_n nU_n^{pot}}{\sum_n n} \right) \tag{10}$$

где  $\lambda$  теперь уже *правильное* собственное значение, и потому пригодное для использования в формуле (3). Однако,  $\lambda$  оказалось, при этом, зависящим от  $r$ , и поэтому его нужно также, по-видимому, усреднять, если пользоваться им в фактических расчётах. Но для *методических* целей аналитически точное выражение (9) вполне можно использовать, поскольку оно позволяет замкнуть основное термодинамическое соотношение (4) и получить, тем самым, замкнутые уравнения для давления и энергии рассматриваемого тела, в которых будет фигурировать этот «порядок» однородности  $\sum_n n$ .

Во второй главе первого раздела диссертации как раз и показано, что даже такой «порядок» однородности  $\sum_n n$  приводит к вполне разумному расположению изотерм урана при достаточно больших сжатиях ( $(V_0 / V) \geq 2$ ), и практически при любых температурах, хотя при малых сжатиях они выглядят довольно плохо (см. рис. 1):

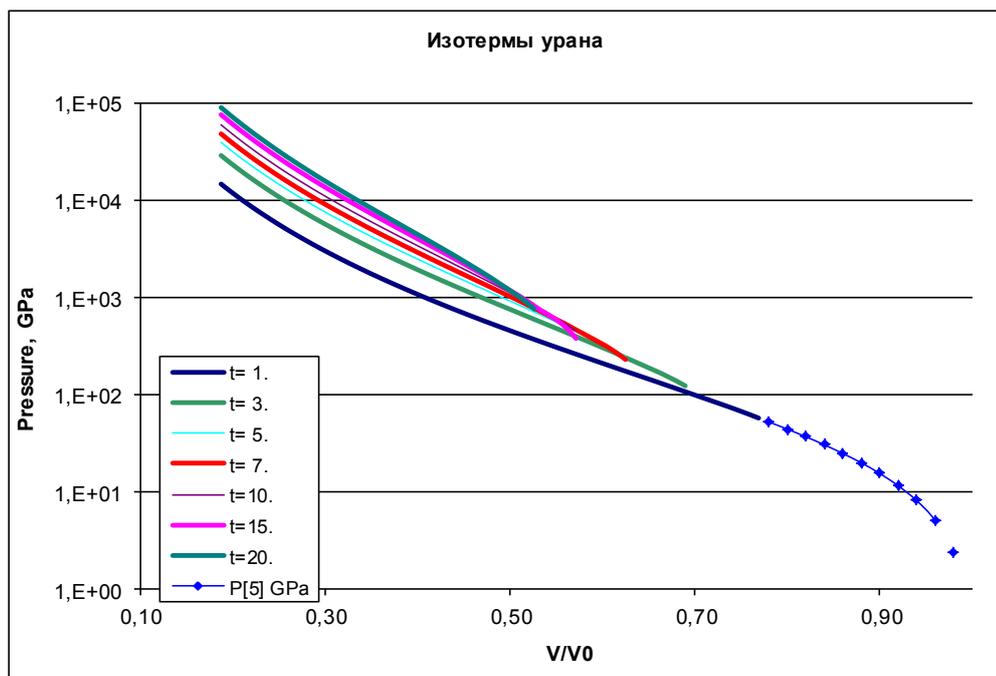


Рисунок 1. Изотермы урана

Далее, стоит привести *фактические* графики потенциалов Леннарда-Джонса  $U_1(r)$  и его усреднённого вида  $U_2 \equiv \langle U_1 \rangle$  по схеме  $\langle U \rangle \equiv [\sum_n nU_n] / \sum_n n$  (см. рис. 2):

$$U_1(x) = 4 \left( \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right); \quad U_2(x) = \langle U_1(x) \rangle = \frac{8}{3} \left( \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{2x^6} \right)$$

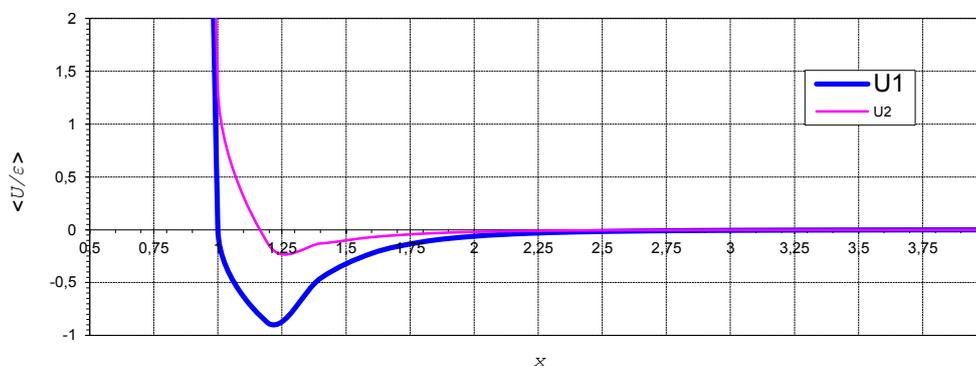


Рисунок 2. Безразмерный и усредненный потенциалы Леннарда-Джонса.

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 слишком поднялась вверх, то есть энергия *связи* урана будет сильно *занижена*, по сравнению с энергией, получаемой по потенциалу Леннарда-Джонса). Этим и объясняется та «растрепанность» изотерм урана, которая как раз и наблюдается при малых его сжатиях.

**Во втором разделе диссертации** рассматривается квантостатистический метод построения *динамического среднего поля (DMFT)* для *однопримесного* гамильтониана решётки (2) [6]. Обычно эта задача оказывается очень сложной математически и столь же громоздкой технически. В диссертации используется одноузельный гамильтониан, полученный после усреднения [7] одночастичной части невырожденного гамильтониана Хаббарда (1), записанного для *ns-зоны*  $j$ -го атома металла (в одноатомном металле):

$$H_j = [zt_{(jj')} \sum_{\sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ < \hat{C}_{j'\sigma} > + < \hat{C}_{j'\sigma}^+ > \hat{C}_{j\sigma})] + \\ + [\sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \{(U/2)\hat{n}_{j(-\sigma)} - \mu\}] \equiv H'_j + H_j^0 \quad (11)$$

здесь  $z$  – число ближайших соседей узла  $j$ , а  $\mu$  – химический потенциал электронов. Гамильтониан (11) описывает узел (*любой*) решётки, и имеет только *четыре* двухэлектронных состояния.

Этот гамильтониан интересен тем, что он позволяет **точно** вычислить соответствующие ему  $\Phi\Gamma$  в координатно-временном (либо же в координатно-частотном, и даже в квазиимпульсно-частотном) представлении (в диссертации квазиимпульсно-частотное представление не использовалось), и поэтому надобность в использовании, так называемого, *действия* [8] (*операторного*, и потому не очень ясного, с физической точки зрения) – основного вычислительного этапа (наиболее сложного математически и наиболее громоздкого технически, как это признаётся и самими авторами, в весьма объёмном обзоре [8]) нахождения локальной  $\Phi\Gamma$  (у *локальных*  $\Phi\Gamma$   $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \bar{\Sigma}(i\omega_n)$  в уравнении Дайсона), полностью отпадает, но сохраняется вся суть метода *DMFT*. Гамильтониан (11) позволяет точно вычислить и все средние типа  $< H_j >$ ,  $< \hat{n}_j >$ ,  $< \hat{C}_{j\sigma}^{\pm} >$ ,  $< \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} >$ , где  $< \dots > \equiv \langle e^{-\beta H_j} \dots \rangle / \langle e^{-\beta H_j} \rangle$ , а также *запаздывающую* и *опережающую* мацубаровские  $\Phi\Gamma$ , соответствующие этому гамильтониану. Вычисленные, с помощью гамильтониана (11), основные средние величины имеют вид:

$$Sp(e^{-\beta H_j}) = [2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}] e^{\beta\mu} ch(\sqrt{\lambda}\beta) \quad (12^a)$$

$$< \hat{C}_{j\sigma}^{\pm} > = -\frac{a_{2(1)}\delta_{\sigma\uparrow} + a_{4(3)}\delta_{\sigma\downarrow}}{\sqrt{\lambda}} \frac{1 + e^{-\beta\mu}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} th(\sqrt{\lambda}\beta); \quad < \hat{n}_{j\sigma} > = \frac{1 + e^{-\beta(U-\mu)}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} \quad (12^b)$$

$$< H_j > = \frac{(U - 2\mu)e^{-\beta(U-\mu)} - \mu \cdot (e^{-\beta\mu} + 1)}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} - \sqrt{\lambda} \cdot th\sqrt{\lambda}\beta; \quad < \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} > = \frac{e^{-\beta(U-\mu)}}{2 + e^{-\beta\mu} + e^{-\beta(U-\mu)}} \quad (12^c)$$

В случае нулевой температуры ( $\beta \rightarrow \infty$ ) эти результаты приводят к антиферромагнетизму

для половинного заполнения  $ns$ -зоны. Вычисленные, с помощью гамильтониана (11), запаздывающая и опережающая одноэлектронные мацубаровские ФГ имеют вид:

*запаздывающая ФГ:*

$$G_{j\sigma}^{Mat}(\alpha > 0) = \left\{ -A_\alpha A_\gamma e^{\beta\mu} [e^{\alpha\mu} e^{-\beta\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)}] + (a_1 a_2 \delta_{\sigma\downarrow} + a_3 a_4 \delta_{\sigma\uparrow}) B_\alpha B_\gamma e^{\beta\mu} [1 + e^{-\beta\mu} e^{-\alpha(U-2\mu)}] \right\} / Spe^{-\beta H_j} \quad (13)$$

*опережающая ФГ:*

$$G_{j\sigma}^{Mat}(\alpha < 0) = \left\{ A_\alpha A_\delta e^{\beta\mu} [e^{\alpha\mu} + e^{-\alpha(U-\mu)} \cdot e^{-\beta(U-\mu)}] - (a_1 a_2 \delta_{\sigma\downarrow} + a_3 a_4 \delta_{\sigma\uparrow}) B_\alpha B_\delta e^{\beta\mu} [1 + e^{-\alpha(U-2\mu)} e^{-\beta(U-\mu)}] \right\} / Spe^{-\beta H_j} \quad (14)$$

Ввиду громоздкости этих выражений, здесь приводятся фурье-образы по «времени»  $\tau$  только дважды нулевых (то есть при  $H'_j = 0 \cdot u \cdot T = 0$ ) ФГ:

так как  $\lim_{H'_j, T \rightarrow 0} G_0^r(\alpha) = -\frac{1}{2} \exp[-\alpha(U - \mu)]$ , то её фурье-преобразование по  $\alpha$  есть:

$$G_0^r(i\omega_n) = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \cdot \exp(i\omega_n \tau) \cdot \exp[-\alpha(U - \mu)] = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{i\omega_n - U + \mu} \quad (15)$$

далее, так как  $\lim_{H'_j, T \rightarrow 0} G_0^a(\alpha) = \frac{1}{2} \exp(\alpha\mu)$ , то её фурье-преобразование по  $\alpha$  есть:

$$G_0^a(i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^0 d\tau \cdot \exp(i\omega_n \tau) \cdot \exp(\alpha\mu) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{i\omega_n + \mu} \quad (16)$$

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

Поведение фурье-образов ФГ в *комплексной* плоскости  $z$  очень важны, в частности, и этих  $G_0^r(i\omega_n)$ ,  $G_0^a(i\omega_n)$  на её мнимой оси  $i\omega_n$  необходимы для установления их электронных энергетических спектральных плотностей. Из (15) и (16) получается выражение:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-r}(i\omega_n) + G_{j\sigma 0}^{Mat-a}(i\omega_n) = G_{j\sigma 0}^{Mat}(i\omega_n) = \frac{1/2}{i\omega_n - U + \mu} + \frac{1/2}{i\omega_n + \mu} \quad (17)$$

Уходя с мнимой оси  $i\omega_n$  в комплексную плоскость  $z$  (нужная область  $z$  фактически расположена в узкой полоске, охватывающей лишь действительную ось  $\omega$ , так как она соответствует случаю  $\beta \rightarrow \infty$ ), то есть приближаясь к *действительной* оси  $\omega$  сверху и снизу от неё, одновременно имея в виду аналитические свойства запаздывающей (она определена только в *верхней* полуплоскости  $z$ , но может быть аналитически продолжена и

в нижнюю полуплоскость  $z$ ), то же имеет место и для опережающей  $\Phi\Gamma$  (которая определена только в *нижней* полуплоскости  $z$ ), предыдущее выражение следует переписать так:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat-r}(\omega) + G_{j\sigma 0}^{Mat-a}(\omega) = G_{j\sigma 0}^{Mat}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \left[ \frac{1/2}{\omega - U + \mu + i\delta} + \frac{1/2}{\omega + \mu - i\delta} \right] \quad (18)$$

то есть так будут определены эти  $\Phi\Gamma$  непосредственно на *действительной* оси  $\omega$  [9].

Для случая половинного заполнения зоны ( $n = 1$ , и тогда  $\mu = U/2$  в силу симметрии частица-дырка) это выражение, на оси  $\omega$ , примет вид:

$$G_{j\sigma 0}^{Mat}(\omega) = \frac{1/2}{\omega - U/2} + \frac{1/2}{\omega + U/2} = \frac{\omega}{\omega^2 - \mu^2} ; \mu = U/2 \quad (19)$$

то есть фактически это выражение даёт правильную спектральную плотность электронных энергетических состояний *уединенного* атома.

В этом же, втором, разделе диссертации развита теория возмущений для однопримесного гамильтониана, позволяющая точно вычислить термодинамические (мацубаровские) запаздывающую и опережающую  $\Phi\Gamma$  этой задачи [10]. 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  $H_j = H'_j + H_j^0$ :

$$\exp(\pm \beta H'_j) = ch(\sqrt{\lambda} \beta) \pm \lambda^{-1/2} sh(\sqrt{\lambda} \beta) \cdot H'_j, \text{ где } \lambda \equiv a_1 a_2 + a_3 a_4 \quad (20)$$

путём удачной перестройки бесконечных рядов.

Этот весьма важный *точный* аналитический результат, являясь здесь, по существу, *промежуточным*, вполне может иметь и *самостоятельное* значение.

Используя *операторное* определение для  $\Phi\Gamma$   $G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n)$  (см., например, [11]):

$$(i\omega_n - H_j \mp i\varepsilon) G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) = 1 \quad (21)$$

полноту  $\sum_k |u_k\rangle \langle u_k| = 1$  и ортонормированность  $\langle u_{k'} | | u_k \rangle = \delta_{kk'}$  двухэлектронных состояний  $|u_k\rangle$  узла, можно получить выражение

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

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

$$(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) \langle u_{k'} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) |u_k\rangle - \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''}\rangle \langle u_{k''} | G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n) |u_k\rangle = \delta_{kk'} \quad (22)$$

Это уравнение позволяет систематически и последовательно строить нужные поправки по возмущению  $H'_j$ . Если возмущения нет ( $H'_j=0$ ), то невозмущённая ( $\equiv$  нулевая)  $\Phi\Gamma$  есть

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

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

Требуемое 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  $H'_j$  имеет вид:

$$G_{jk'k\pm}^{Mat}(i\omega_n) |_{H'_j=0} = G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \delta_{k'k} \quad (23)$$

$$G_{jk'k\pm}^{Mat-I}(i\omega_n) = G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle G_{jk\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \quad (24)$$

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

$$G_{jk'k\pm}^{Mat-III}(i\omega_n) = G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \delta_{k'k} + G_{jk'k\pm}^{Mat-0}(i\omega_n) \sum_{k''} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk''k\pm}^{Mat-II}(i\omega_n) \quad (25)$$

Теперь удобно ввести, следуя Дайсону [12], *определение* некоторой *новой* функции  $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$  – так называемой *собственно-энергетической* части  $\Phi\Gamma$ , и её разложение:

$$\begin{aligned} \bar{\Sigma}_k(i\omega_n) = & \langle u_k | H'_j | u_k \rangle + \sum_{k'(k' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'} | H'_j | u_k \rangle + \\ & + \sum_{k''(k', k'' \neq k)} \langle u_k | H'_j | u_{k'} \rangle G_{jk'\pm}^{Mat-0} \langle u_{k'} | H'_j | u_{k''} \rangle G_{jk''\pm}^{Mat-0} \langle u_{k''} | H'_j | u_k \rangle + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

Тогда *диагональные* части  $\Phi\Gamma$  (24), (25) и (26) можно будет представить в виде выражения

$$G_{jk'k\pm}^{Mat}(i\omega_n) = \frac{1}{[(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon) - \bar{\Sigma}_k(i\omega_n)]} \equiv \frac{1}{(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon)} \left[ \frac{1}{1 - \frac{1 - \bar{\Sigma}_k(i\omega_n)}{(i\omega_n - E_k \mp i\varepsilon)}} \right] \quad (27)$$

известного в литературе как *уравнение Дайсона* [12]. Уравнение Дайсона (27) 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 при этом выражение для собственно-энергетической части  $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n) \approx \langle u_k | H'_j | u_k \rangle$  в уравнение (27), то можно будет увидеть, что это будет означать выполнение суммирования некоторых членов разложения для  $\Phi\Gamma$  во *всех* порядках по  $H'_j$  (так как выражение в [...] в (27) есть сумма бесконечно убывающей геометрической прогрессии со знаменателем,  $< 1$ ) На языке диаграммной техники это означает выполнение суммирования некоторой *бесконечной* подпоследовательности диаграмм. В этом как раз и состоит *практическая* польза использования в вычислениях уравнения Дайсона. В рассматриваемом случае однопримесной задачи, как показано

в диссертации, эта собственно-энергетическая часть  $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n)$  вычисляется *точно*, а потому и  $\Phi\Gamma$  уже вычисляется *точно* с помощью уравнения Дайсона.

Точное решение задачи получения  $\Phi\Gamma$  однопримесной задачи для модели Хаббарда при экзотическом усреднении её одночастичной части можно получить и по теории возмущений. Это связано с наличием только **четырёх** состояний  $u_k$  рассматриваемого узла решётки, где  $k = 1, 2, 3, 4$ . На языке теории возмущений это означает, что, обычно бесконечный ряд (26), в данном случае оборвётся, сам собой, уже на члене *четвёртого* порядка по  $H'_j$ , поскольку имеется только **три промежуточных** состояния.

Эта задача полностью, и в явном виде, решена в диссертации, чем и оправдывается смысл третьей главы второго раздела диссертации для случая однопримесной задачи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работая над диссертацией, обычно сталкиваешься с разными проблемами, главные среди них, по-видимому, следующие две:

- 1) в термодинамике – это точная термодинамическая связь  $T(\partial P / \partial T)_V = (\partial E / \partial V)_T + P(V, T)$  между внутренней энергией  $E(V, T)$  тела и его давлением  $P(V, T)$ . Здесь одно уравнение связывает две основные термодинамические функции, и проблема состоит в том, чтобы дополнить его ещё одним уравнением, связывающим те же неизвестные функции. В термодинамике нет ещё одного уравнения связи между энергией и давлением. Однако, в статистической физике имеется  $TB$ , связывающая энергию, давление и объём тела, и казалось бы, что проблема решена. Фактически это не так, поскольку  $TB$  существует лишь в *одном* частном случае – если потенциальная энергия изучаемой системы есть *однородная функция координат своих частиц*, так как только в этом случае можно будет использовать *теорему Эйлера* для *однородных* функций:

$$\sum_i x_i [\partial f / \partial x_i] = n f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

где  $n$  – есть степень однородности функции  $f(x_1, \dots, x_N)$  по каждой из своих координат  $x_i$ . В физических задачах роль функции  $f(x_1, \dots, x_N)$  часто играет потенциальная энергия  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  изучаемой системы, которая обычно берётся в двухчастичном приближении  $U(|x_i - x_j| \equiv r)$  для любых двух частиц системы, и поскольку тогда функция  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  будет *однородной*, то теорема Эйлера примет свой простейший вид:  $r dU(r) / dr = nU(r)$ .

На практике таких однородных функций нет (исключая, разумеется, ньютоновский, кулоновский, ещё потенциал малых колебаний), поэтому она, чаще всего, берётся в виде суммы двух функций *разной степени* однородности  $U(r) = U_1(r) + U_2(r)$ , например, такой вид имеет широко используемый потенциал Леннарда-Джонса. Но к таким функциям не применима теорема Эйлера.

Таким образом, в общем случае *неоднородных функций* замыкание основной термодинамической связи, по-видимому, невозможно. Для решения этой проблемы остаются два пути: либо найти ещё одно уравнение, в котором не фигурировала бы степень однородности, либо найти строгое обобщение ТВ на случай неоднородных потенциальных функций, что, на данном этапе, представляет собой довольно сложную задачу.

- 2) что касается метода «вложенного атома», с экзотическим усреднением невырожденного однозонного гамильтониана Хаббарда, то этот путь может, по-видимому, оказаться более успешным в аналитических расчетах термодинамических и квантовомеханических параметров кристаллов, поскольку на *этой модели* все расчеты можно проводить *аналитически* точно. Поэтому этот метод можно использовать и для исследования фазовых переходов, например, типа металл-изолятор. Он может также дать значительную экономию при расчётах не только *ns*-зон (4 состояния у вложенного атома), но и *np*-зон (6 одноэлектронных состояния), и даже *nd*- и *nf*-зон (10 и 14 таких состояний соответственно). Другими методами *аналитическое* изучение этих случаев было бы крайне сложно, и даже фактически невозможно.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

- 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 Нов-ГУ, 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.

## ССЫЛКИ

1. J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands // Proc. Roy. Soc., 1963, A276, 238.
2. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, Материалы с сильными электронными корреляциями // Успехи физических наук, 2008, т. 178, №1, с.25-60.
3. Y. Nagaoka, Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled s Band // Phys. Rev. 1966, 147, 392.
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, М.: Наука, 1976, 583 с.
5. М.Ф. Сарры, Термодинамическая теория уравнения состояния вещества // Журнал технической физики, 1998, т. 68, № 10.
6. А.М. Сарры, М.Ф. Сарры, Динамическое среднее поле в модели Хаббарда // Журнал технической физики, 2010, т. 80, вып. 6, с. 10-15.
7. L.G. Caron, G.W. Pratt, Correlation and Magnetic Effects in Narrow Energy Bands. II // Rev. Mod. Phys., 1968, 40, Iss. 4, p. 802
8. 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.
9. Д.Таулес. Квантовая механика систем многих частиц, М.: ИИЛ, 1963.
10. 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.
11. А.С. Давыдов, Теория твёрдого тела, М.: Физматлит, 1976.
12. С. Реймс, Теория многоэлектронных систем, М.: Мир, 1976.