

На правах рукописи

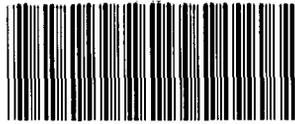
А. Сары

САРЫ 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*



008708095

23 МАЯ 2018

МОСКВА - 2017



Диссертация 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, кафедра 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 (ИОФ РАН), г. Москва.

Защита состоится 21 июня 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.

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

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) IIP 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

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

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

$$H_j = [zt \sum_{\sigma} (\hat{C}_{j\sigma}^+ < \hat{C}_{j\sigma} > + < \hat{C}_{j\sigma}^+ > \hat{C}_{j\sigma})] + [(U/2) \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j(-\sigma)} - \mu \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma}] \equiv H_j^1 + H_j^0 \quad (2)$$

здесь z – число ближайших соседей узла j , а μ – 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 φ 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 φ 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 ($r\partial / \partial r$) 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 λ теперь уже *правильное* собственное значение, и потому пригодное для использования в формуле (3). Однако, λ 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):

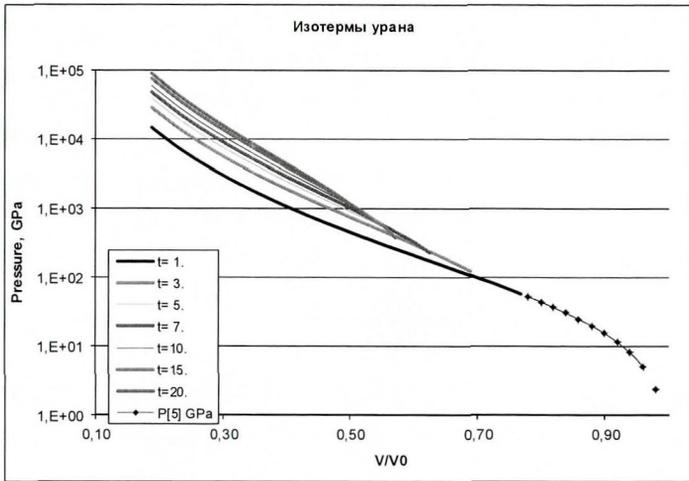


Рисунок 1. Изотермы урана

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

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

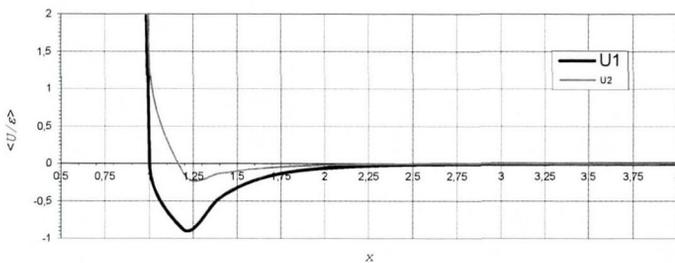


Рисунок 2. Безразмерный и усредненный потенциалы Леннарда-Джонса.

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 p -зоны j -го атома металла (в одноатомном металле):

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

здесь z – число ближайших соседей узла j , а μ – 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 $\Phi\Gamma$ $\bar{\Sigma}_k(i\omega_n) \rightarrow \bar{\Sigma}(i\omega_n)$ 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 $< \dots > \equiv < e^{-\beta H_j} \dots > / < e^{-\beta H_j} >$, 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 ms -зоны. Вычисленные, с помощью гамильтониана (11), запаздывающая и опережающая одноэлектронные мацубаровские ФГ имеют вид:

запаздывающая ФГ:

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

опережающая ФГ:

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

Ввиду громоздкости этих выражений, здесь приводятся фурье-образы по «времени» τ 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 α есть:

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

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

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

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 ω , так как она соответствует случаю $\beta \rightarrow \infty$), то есть приближаясь к действительной оси ω сверху и снизу от неё, одновременно имея в виду аналитические свойства запаздывающей (она опеределена 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:

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

то есть так будут определены эти ФГ непосредственно на *действительной* оси ω [9].

Для случая половинного заполнения зоны ($n = 1$, и тогда $\mu = U/2$ в силу симметрии частица-дырка) это выражение, на оси ω , 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 ФГ 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 ФГ $G_{j\pm}^{Mat}(i\omega_n)$ (см., например, [11]):

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

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

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

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

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

или

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

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

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

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

Требуемое разложение *недиагонального* матричного элемента

$$\langle u_{k'} | G_{jk\pm}^{Mat}(i\omega_n) | u_k \rangle \equiv G_{jk\pm}^{Mat}(i\omega_n)$$

исходной $\Phi\Gamma$ $G_{jk\pm}^{Mat}(i\omega_n)$ по возмущению H'_j имеет вид:

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

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

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

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

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

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

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

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

известного в литературе как *уравнение Дайсона* [12]. Уравнение Дайсона (27) даёт значительные вычислительные преимущества, поскольку, если функцию $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ вычислить даже лишь в *первом* порядке по H'_j , и подставить полученное при этом выражение для *собственно-энергетической* части $\bar{\Sigma}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \approx \langle u_{\mathbf{k}} | H'_j | u_{\mathbf{k}} \rangle$ 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: $rdU(\mathbf{r}) / dr = nU(\mathbf{r})$.

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 еще 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 *pr*-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 // И Нов-ГУ, 2015, № 3(86) ч. 2, с. 85-86.
- 7*. Сарры А.М., Общий вид свободной энергии тела в классической статистике // Е атомной науки и техники, серия «Теоретическая и прикладная физика», 2015, в 31-33.
- 8*. Воронкова Т.О., Сарры А.М., Сарры М.Ф., Скидан С.Г., Экситонный фазовый : мотговского типа металл-диэлектрик в сжатом кальции // Физика твёрдого тел т.59, вып. 5, с.951-958.

ССЫЛКИ

1. J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands // Proc. Roy. Soc., 196: 238.
2. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, Материалы с сильными электронными корреляц Успехи физических наук, 2008, т. 178, №1, с.25-60.
3. Y. Nagaoka, Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled s Band // Phys. Re 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 // технической физики, 1998, т. 68, № 10.
6. А.М. Сарры, М.Ф. Сарры, Динамическое среднее поле в модели Хаббарда // технической физики, 2010, т. 80, вып. 6, с. 10-15.
7. L.G. Caron, G.W. Pratt, Correlation and Magnetic Effects in Narrow Energy Bar Rev. Mod. Phys., 1968, 40, Iss. 4, p. 802
8. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth et al., Dynamical mean-field theory of strongly c fermion systems and the limit of infinite dimensions // Rev. Mod. Phys., 1996, 61, 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.

Подписано в печать 04.05.2018

Формат 60×84/16. Усл.печ.л. ~ 1,16

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23

Заказ 1204-2018, тираж 70 экз.
