

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Аналитические результаты по проблеме теоретического расчета уравнения состояния вещества

М.Ф. Сарры

*Дан подробный обзор строгих аналитических результатов по проблеме теоретического расчета уравнения состояния вещества, полученных во ВНИИЭФ на основе точных подходов, исходящих из первых принципов.*

PACS numbers: 05.30.-d, 05.70.Ce, 64.10. + h, 71.10.w

## Содержание

1. Введение (1085).
  2. Краткий обзор основных подходов к проблеме расчета уравнения состояния (1086).
    - 2.1. К истории вопроса. 2.2. Особенности одночастичных расчетов давления. 2.3. Особенности прямого расчета давления. 2.4. Характер сжатия.
  3. Квантовомеханическая формула для давления в кристалле (1088).
    - 3.1. Дифференцирование уравнения Шрёдингера для кристалла. 3.2. Кинетическая часть полного давления. 3.3. Кулоновская часть полного давления.
  4. Квантово-статистическая формула для давления в кристалле (1093).
    - 4.1. Несколько формул для давления при конечных температурах. 4.2. Обобщение формулы Дмитриева на конечные температуры. 4.3. Температурные матрицы плотности.
  5. Прием неполной диагонализации гамильтониана системы с двухчастичным взаимодействием (1094).
    - 5.1. Уравнения Хартри–Фока — неполная диагонализация гамильтониана. 5.2. Матрицы плотности в одночастичном приближении.
  6. Некоторые одночастичные средние выражения для гамильтониана с двухчастичным взаимодействием (1096).
  7. Точная формула для давления в модели Хартри–Фока (1098).
  8. Методический пример вычисления кинетического давления (1099).
  9. Термодинамическая теория уравнения состояния вещества (1102).
  10. Алгебраический метод вычисления корреляционных функций (1105).
  11. Приложение (1106).
- Список литературы (1109).

М.Ф. Сарры. Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,  
607190 Саров, Нижегородская обл., Российская Федерация  
Тел. (831-30) 4-59-74. Факс (831-30) 4-57-72  
E-mail: sarry@vniief.ru

Статья поступила 24 сентября 1998 г.

## 1. Введение

Этот обзор подготовлен в связи с 50-летием Всероссийского научно-исследовательского института экспериментальной физики (ВНИИЭФ, 1946–1996 гг.). Практически все это время (1946–1992 гг.) научное руководство институтом осуществлял Ю.Б. Харитон — подлинный физик и интеллигент, человек высокой культуры, нравственности и такта, редкой работоспособности, предельно скромный во всем и совершенно доступный для каждого. С Ю.Б. Харитоном мне довелось обсуждать разные вопросы, в частности, в общих чертах и эту работу, целесообразность подготовки которой он сразу же поддержал. Для настоящей статьи были отобраны работы, в основном, по проблеме теоретического расчета уравнения состояния (УС) кристаллического твердого тела, выполненные в разные годы в отделах Г.М. Гандельмана и Н.А. Дмитриева Отделения теоретической физики ВНИИЭФ (начальник отделения Ю.А. Трутнев), в которых были получены строгие аналитические результаты. Такие результаты не "стареют" со временем, и поэтому знакомство с ними, несомненно, будет не только интересным, но и полезным в информационном и методическом плане для всех готовящихся к работе в этой области, смежной с ней, или уже работающих в этих направлениях. Это студенты старших курсов, аспиранты, преподаватели, начинающие научные работники, которые составляют заметную часть контингента читателей УФН. Общее представление о том, что именно будет предложено вниманию читателя в этой подборке строгих аналитических результатов, изложенных вполне замкнуто (т.е. связно и умеренно подробно), дает ее оглавление. Замкнутость изложения призвана максимально облегчить чтение аналитики (не только неизбежной в обзоре таких результатов, но и должествующей здесь быть) отмеченному выше контингенту, т.е. статья должна быть вполне доступной по уровню ее изложения, а потому и легко читаемой, и, надеюсь, хоть сколь-нибудь полезной.

## 2. Краткий обзор основных подходов к проблеме расчета уравнения состояния

### 2.1. К истории вопроса

Одной из главных задач теории систем многих взаимодействующих частиц является объяснение наблюдаемых свойств макроскопических тел, исходя из знания сил взаимодействия между составляющими их частицами — ядрами (ионами) и электронами, т.е. на основе модельных микроскопических расчетов. Это не обязательно расчеты из первых принципов. Рассмотрим, например, расчет стационарных состояний атома и расчет его ядра. Первый из них можно провести, исходя из первых принципов, поскольку известен точный закон электромагнитных взаимодействий. Второй же, будучи микроскопическим, тем не менее, не является расчетом из первых принципов, поскольку точный закон сил взаимодействия между нуклонами не известен. Как раз такая ситуация будет иметь место при расчетах *веществ*, если в качестве структурных единиц в используемой микроскопической модели вещества взять целые атомы или молекулы: хотя природа их сил взаимодействия известна — она электромагнитная, но их закон точно не известен. Таким образом, простой закон кулоновского взаимодействия электронов и ядер атомов или молекул проявляется здесь в сложной и многообразной форме: притяжение, отталкивание, насыщение химических сил, направленные химические валентности и т.д. В настоящей работе изложены теоретические расчеты, в основном, по кристаллическому твердому телу, исходящие из первых принципов, т.е. в качестве его структурных единиц взяты не атомы (или молекулы), а ядра и электроны кристалла.

Подход, исходящий из первых принципов и основанный на строго квантовомеханическом (или квантово-статистическом) расчете *давления* в кристалле, начали развивать с конца 50-х годов в Отделении теоретической физики ВНИИЭФ Г.М. Гандельман и Н.А. Дмитриев. Потом (с 1967 г.) к этому направлению примкнул и автор настоящей статьи. Моя работа вначале с Г.М. Гандельманом и Н.А. Дмитриевым, а затем с Н.А. Дмитриевым, продолжалась более 20 лет, а эта статья, по существу, представляет собой систематическое и подробное изложение аналитических результатов, главным образом, по УС кристалла, полученных Г.М. Гандельманом, Н.А. Дмитриевым и мной (некоторые численные расчеты по этим теоретическим разработкам опубликованы в наших работах [1–8]; в настоящей статье они не приводятся, поскольку они были выполнены в конкретных приближениях). Идею написания такой статьи я подробно обсудил с Н.А. Дмитриевым<sup>1</sup>, который положительно отнесся к этой идее, но сам, к сожалению, в силу ряда объективных причин не смог включиться в эту работу. Эта работа, уже по ее первоначальному замыслу, не предполагала проведения подробного обзора существующего многообразия других подходов к решению той же проблемы, к тому же, в подавляющем большинстве своем уже изначально имеющих одночастичный харак-

тер. В качестве примеров можно привести полуфеноменологические [9, 10], томас-фермиевские [11, 12], квазиклассические (без поправок и с разного рода поправками) [13, 14], а также более основательные, но все же одночастичные схемы, такие как методы присоединенных плоских волн (ППВ) [15] и присоединенных сферических волн (ПСВ) [16], теория функционала плотности (ТФП) [17, 18], метод Корринги–Кона–Ростокера (ККР) [19, 20] и, наконец, различные упрощения приближения Хартри–Фока (ХФ) [21–23]. Из многочастичных же подходов к решению проблем сильно сжатого вещества следует прежде всего отметить расчеты, представленные в работах [24, 25]. Фактически решение не проводить подробного обзора было принято по трем причинам. Во-первых, статья имеет оттенок юбилейного отчета — в 1996 г. ВНИИЭФ исполнилось 50 лет. Во-вторых, подробный обзор потребовал бы значительного увеличения объема статьи (см., например, обстоятельный, но, правда, не очень свежий обзор такого рода в работе [26]). В-третьих, я, физик по образованию (физфак МГУ), во многом принявший научные принципы Н.А. Дмитриева<sup>2</sup>, являюсь сторонником подходов, исходящих из первых принципов, хотя они всегда значительно менее эффективны (в смысле возможности быстрого доведения их до конечной цели — заветного "числа"), чем изначально приближенные подходы, которые гораздо более просты как математически, так и технически. Конечно, простота (если она не подменена примитивностью), по убеждению древних греков, обычно служит одним из надежных признаков истины, но сформулировать аналитически реальную физическую задачу просто, сохранив ее главные черты, очень непросто.

### 2.2. Особенности одночастичных расчетов давления

Аналитический расчет УС вещества обычно начинали (и теперь начинают) с предварительного вычисления в одночастичном приближении внутренней или свободной его энергии, тогда как Г.М. Гандельман и Н.А. Дмитриев независимо друг от друга пошли по пути прямого вычисления давления в веществе, точнее, в кристалле, имея в виду получение точных квантовомеханических или квантово-статистических формул. В случае одночастичного подхода сразу же возникают такие понятия как обменная и корреляционная энергия, которых нет в точной многочастичной постановке. Поэтому исходные одночастичные выражения для свободной энергии ячейки и даже для ее электронной части приходится строить из отдельных "кусков", к тому же часто взятых в разных приближениях и потому, как правило, не допускающих надежной внутренней проверки. Из одночастичных приближений наиболее последовательным и корректным как в физическом, так и в математическом отношении является, по-видимому, чисто квантовомеханический метод ХФ. К сожалению, этот метод совсем не учитывает динамическую корреля-

<sup>1</sup> Г.М. Гандельман к этому времени, к сожалению, уже ушел из жизни, и потому я не имел возможности воспользоваться его советами — советами человека, отличавшегося сильной физической интуицией — именно таким он остался в моей памяти.

<sup>2</sup> Н.А. Дмитриев — математик по образованию (мехмат МГУ), аналитик по натуре, но физик по долгу своего "горячего" времени (именно он и был "правой рукой" Я.Б. Зельдовича в период их совместной работы над атомным проектом), один из немногих наиболее сильных и универсальных теоретиков ВНИИЭФ (Я.Б. Зельдович, А.Д. Сахаров, Д.А. Франк-Каменецкий, К.И. Щелкин и др.) и, пожалуй, самый сильный в аналитических и вычислительных методах. Воспоминание о Дмитриеве Н.А. см. на с. 1110.

цию электронов вещества, хотя точно учитывает их обмен. Попыткой найти компромиссное решение этой проблемы является кон-шэмовская схема получения системы самосогласованных одночастичных уравнений [17], включающая одновременный полукочественный учет обмена и корреляции. На практике эта схема, как правило, приводит к лучшим результатам, чем даже сложные расчеты методом ХФ (правда, речь идет о расчетах физических свойств, в основном, малых систем). Однако эти схемы очень трудоемки. Более простыми, чем метод ХФ, являются модель Хартри и модифицированная модель ХФ. В хартриевском случае обменная часть потенциала приближения ХФ вообще не учитывается, а в модифицированной модели ХФ эта часть потенциала, имеющая нелокальный характер в точной модели ХФ, заменена на простую функцию координаты (Слэтер [27]). Самым простым оказывается статистический метод Томаса – Ферми (ТФ), который не учитывает наличие у ячейки структуры (кстати, в работе [12] именно в рамках метода ТФ впервые сделана попытка учесть наличие структуры у ячейки; впоследствии эта задача рассматривалась в работах [28–30]). Метод ТФ основан на совместном использовании классической электростатики (при вычислении потенциала в ячейке) и принципа Паули — при заполнении одно-электронных состояний ячейки. Для этого приближения учет истинной формы ячейки явился бы неоправданным излишеством. К тому же в кристаллах с высокой симметрией (например, кубической) эта ячейка также высокосимметрична, и поэтому ее вполне можно заменить шаром того же объема, сферизовав заодно и граничные условия, хотя на практике в отношении последних часто идут еще дальше: фактическую неизол-ированность ячейки представляют лишь значением ее радиуса, который выбирают по задаваемой плотности вещества, что сводит исходную задачу к расчету свойств лишь одной полностью изолированной и электронейтральной ячейки. Важно еще подчеркнуть, что метод ТФ имеет весьма ограниченную применимость к веществу, находящемуся в нормальных условиях, поскольку он не может объяснить не только периодические свойства элементов — следствие внешней части электронной структуры атомов, но даже и наличие сил сцепления в веществе. Если, однако, вещество находится под сверх-высоким внешним давлением или нагрето до таких температур, которых достаточно для устранения влияния внешней части электронной структуры атома, то метод ТФ дает вполне разумные физические результаты, так как при больших плотностях силы отталкивания (их характер близок к экспоненциальному) резко преобладают над силами притяжения (их характер близок к степенному), а при высоких температурах силами сцепления вещества и вовсе можно пренебречь.

Проблема расчета макроскопических свойств идеаль-ных кристаллов обычно решается с помощью модели Блоха, которая сразу сводит исходную задачу к расчету одноэлектронных состояний отдельного электрона в поле периодического эффективного кристаллического потенциала [31]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{\mathbf{kn}}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{kn}} = E_{\mathbf{kn}} \psi_{\mathbf{kn}}(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

В силу периодичности потенциала решение этой задачи для всего кристалла сводится к ее решению лишь в одной

его электрически нейтральной ячейке с соответствующими граничными условиями на ее поверхности. Таковы-ми в этом случае обычно выбирают условия Блоха [31]

$$\psi_{\mathbf{kn}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\psi_{\mathbf{kn}}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где  $\mathbf{R}$  — произвольный вектор решетки кристалла. Поэтому все теоретические расчеты в этом приближении ведутся лишь для одной ячейки, к тому же еще и для упрощенной, а не истинной ее формы. В работе [32] развит точный, но, по-видимому, довольно громоздкий подход к решению одноэлектронной блоховской задачи (2.1) в кристалле. Следует отметить и работу [33], в которой предложен аналитический метод точного вычисления статистической суммы для гамильтониана одно-частичной задачи, например, (2.1). Хотя знание статисти-ческой суммы и позволяет вычислить все термодина-мические функции, но для вычисления сугубо квантовомеханических величин необходимы все же вол-новые функции задачи типа (2.1).

### 2.3. Особенности прямого расчета давления

Изложенные выше методы расчета УС относятся к типу одночастичных приближений. В точной постановке исходная многочастичная задача не сводится даже и к многоэлектронному расчету свойств лишь одной ячейки вещества с условиями Блоха на ее поверхности, по-скольку фактические мгновенные состояния его отдель-ных ячеек разные, и потому физическая картина, полу-чаемая даже точным повторением мгновенного состоя-ния одной данной ячейки в пространстве с этими граничными условиями, заданными на ее поверхности, не совпадает с истинным мгновенным состоянием всего кристалла. Все это аналитически следует из обычного гамильтониана кристалла: его стационарные состояния в общем случае не являются таковыми для отдельных его ячеек, поскольку операторы, относящиеся к отдельным ячейкам, вообще говоря, не коммутируют с самим гамильтонианом. Иногда стационарное состояние одной ячейки воспроизводит и стационарное состояние всего кристалла, но в этом случае оно будет *статическим* состоянием (например, модель Изинга).

Впервые многочастичную задачу получения прямой формулы для давления в фактической ячейке кристалла с жестко закрепленными ядрами, точно решил Дмитриев [34]. Его формула для давления в кристалле<sup>3</sup> обладает очень важным, с точки зрения практических расчетов, свойством, состоящим в исключении из явного рассмотре-ния, во-первых, вклада в кинетическую часть давления внутренних (остовных) электронов ячейки и, во-вторых, — сильного внутриячеечного взаимодействия всех элект-ронов ячейки. Эта формула представляет давление в ячейке в виде алгебраической суммы двух частей: кине-тического давления электронов, выражающегося через значения производных одноэлектронной матрицы плот-ности на границах ячейки, и кулоновского давления, связанного с электростатическим взаимодействием одних только ячеек между собой. Электронная часть кулоновского давления выражается через плотности

<sup>3</sup> Аналог формулы Фейнмана [35] для случая молекулы: в формуле Фейнмана силы между ядрами молекулы выражены через ее волно-вые функции; в формуле Дмитриева давление выражено через матрицу плотности.

электронов первого и второго порядков. Формула Дмитриева для давления в ячейке кристалла приводит к вычислению разности  $P_{\text{кин}} - |P_{\text{кул}}|$  двух величин, имеющих порядок самой искомой разности, тогда как дифференцирование полной энергии основного состояния кристалла по его объему или же прямое использование теоремы вириала (ТВ) (что, к сожалению, довольно часто рекомендуется (см., например, [36], с. 61)), приводило бы к вычислению *малой* разности *больших* величин, ибо даже при значительных сжатиях кристалла изменение его энергии очень мало по сравнению с ее абсолютным значением. То же относится и к разности величин  $E + E_{\text{кин}}$  и  $2E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$  ( $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ ), фигурирующих в теореме вириала:  $3PV = 2E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ .

Буквально несколько месяцев спустя после выхода работы Дмитриева [34] аналогичный результат опубликовал и Гандельман [1], но пути решения у них были разными: Дмитриев использовал классический метод виртуальной работы, тогда как Гандельман — квантовомеханический тензор напряжений. Для объективной и полной оценки формулы Дмитриева–Гандельмана полезно сравнить ее с результатами работ Либермана [37] и Джанака [38].

Обобщение формулы Дмитриева для холодного давления на случай небольших, но конечных температур было дано автором настоящей статьи в работе [39]. Здесь полное давление в кристалле при конечных температурах выражается через температурные матрицы плотности точно так же, как и холодное давление в формуле Дмитриева. Фактические расчеты УС металлов у нас проводились по формуле Дмитриева–Гандельмана, но, главным образом, лишь в рамках приближения ХФ для основного состояния. Это было связано, во-первых, с большой сложностью и трудоемкостью: несколько лет занимали программирование, отладка и получение хотя бы удовлетворительно самосогласованного численного решения даже уравнений ХФ<sup>4</sup>. Во-вторых, истинное приближение ХФ (точное решение уравнений ХФ в фактической ячейке кристалла) занимает исключительное место в задаче многих тел, поскольку оно, как мы показали [40], остается *нулевым* приближением при *любой* перестройках ряда теории возмущений. Для оценки практической пригодности приближения ХФ в смысле его достаточности мы сочли разумным найти корреляционную поправку к нему в рамках приближения случайных фаз. Эта задача решена нами для холодного давления в работе [4]. Расчеты были проведены для ванадия.

## 2.4. Характер сжатия

Гамильтониан системы, вообще говоря, является функцией не только ее объема  $\Omega$ , но и ее формы. Поэтому корректное использование квантовомеханического оператора давления  $\hat{P} \equiv -\partial H / \partial \Omega$  (см. также п. 1 приложения) в расчетах УС вещества требует еще и учета того, как именно выполнено рассматриваемое изменение объема системы. Действительно, поскольку различные направления в кристалле неэквивалентны, то, например, анало-

гом изотермы идеального газа  $PV = \text{const}$  является линейная тензорная связь механического напряжения  $\sigma_{ik}$  с малой деформацией  $u_{ik}$  кристалла [41]:

$$\sigma_{ik} = Ku_{11}\delta_{ik} + 2\mu\left(u_{ik} - \frac{u_{11}\delta_{ik}}{3}\right). \quad (2.3)$$

Поэтому для аналитического упрощения теоретических расчетов УС они обычно ведутся в двух предположениях, позволяющих избежать проблем, связанных с анизотропией кристалла:

а) на тело действует всестороннее изотропное напряжение;

б) его результат — изотропная же деформация  $\mathbf{R}' = (1 \pm \varepsilon)\mathbf{R}$  (это состояние, вообще говоря, не будет равновесным, но его энергия будет отличаться от энергии равновесного состояния в новом объеме на величину второго порядка малости).

Второе предположение фактически может выполняться, и то приближенно, лишь для тел с высокой степенью внутренней симметрии, таких как однородные аморфные вещества, поликристаллы, монокристаллы кубической симметрии, или, если сжимаемое вещество находится в жидком (расплавленном) состоянии, как это обычно принимается при анализе сильных ударных сжатий твердых тел. В этих предположениях *упругие* свойства вещества описываются только *одним* параметром — объемной сжимаемостью  $-\partial\Omega/(\Omega\partial P)$ , которая определяется, в основном, электронами вещества, а давлению приписывается гидростатический характер. При таком подходе к расчету УС (т.е. при принятии самоподобного изменения формы тела), очевидно, невозможно описать фазовые переходы (ФП) в кристалле, связанные с изменением его решетки, и описываются только такие ФП, которые вызваны перестройкой электронной конфигурации его атомов, а потому и перестройкой электронных спектров кристалла — так называемые ФП Ферми [42].

## 3. Квантовомеханическая формула для давления в кристалле

### 3.1. Дифференцирование уравнения Шрёдингера для кристалла

Вполне строгий вывод квантовомеханической формулы давления в кристалле, выраженного через *точные* волновые функции кристалла, как уже отмечалось выше, впервые удалось получить Н.А. Дмитриеву [34]. Идея этого вывода затем была использована в работе [5] для получения аналогичной формулы, исходя из приближения ХФ. Оригинальный, к сожалению, почти конспективный, вывод этой формулы воспринимается трудно. В связи с этим было признано целесообразным (Н.А. Дмитриевым и мной) дать здесь более подробный вывод его формулы для холодного давления с целью максимальной экономии времени читателя. Эта работа была выполнена мной. При этом я счел полезным слегка изменить и сам вывод. Именно он и приведен ниже.

В основе вывода формулы холодного давления лежит связь

$$dE_x = -P_x dV \rightarrow P_x = -\frac{dE_x}{dV} = -\frac{d(E_x^{\text{эл}} + E_x^{\text{яд}})}{dV}, \quad (3.1)$$

<sup>4</sup> Эта работа проводилась в Отделе нестандартных задач Математического отделения ВНИИЭФ (начальник отделения И.Д. Софронов) под руководством и при определяющем личном участии начальника этого отдела В.Г. Подвального, к сожалению, довольно рано ушедшего из жизни.

которая получается при использовании разбиения  $E = E_x + E_T$  в соотношении

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \rightarrow P_x = -\left(\frac{\partial E_x}{\partial V}\right)_{S=0},$$

$$P_T = -\left(\frac{\partial E_T}{\partial V}\right)_{S=\text{const} \neq 0}. \quad (3.2)$$

В формуле (3.1)  $E_x^{\text{эл}}$  есть энергия основного состояния электронной системы кристалла, а  $E_x^{\text{ял}}$  — энергия ядер (энергия решетки кристалла). Соответствующие им части общего гамильтониана см. ниже в формуле (3.3). При выводе формулы для  $P_x$  соотношение (3.1) использовалось в конечных разностях, т.е. в виде  $P_x = -\Delta E_x / \Delta V$ .

Итак, необходимо получить квантовомеханическое выражение для среднего значения холодного давления в однородном монокристалле объема  $\Omega = L^3$ , состоящего из  $K$  ячеек и  $N$  электронов, нормальной плотности  $\rho$ , которое возникает в изотропно-напряженном его состоянии. Ячейка кристалла может содержать несколько атомов,  $z_h$  — атомный номер  $h$ -го атома ячейки. Точную трансляционную симметрию имеет только идеальный кристалл бесконечных размеров. Но все реальные кристаллы конечны, и потому их граничные поверхности нарушают трансляционную симметрию. Если, однако, размеры  $L$  кристалла достаточно велики по сравнению со средней длиной векторов основных трансляций ( $\sim 10^{-7}$  см), то на его *объемные* свойства фактическое наличие граничных поверхностей почти не влияет. Но аналитически, разумеется, надо работать с кристаллом бесконечных размеров. Это требование сводится к постановке таких граничных условий, которые бы обеспечивали полную трансляционную инвариантность всех его физических свойств. В данном случае эти условия сводятся к требованию периодичности точной волновой функции  $\Psi$  электронной системы кристалла по координатам каждого электрона, например,  $\Psi(x, y, z, s; q_2, q_3, \dots) = \Psi(x + L, y, z, s; q_2, q_3, \dots) = \Psi(x, y + L, z, s; q_2, q_3, \dots) = \dots$  и т.п.

Потенциальная энергия  $U(\mathbf{r})$  свободного электрона в идеальном кристалле бесконечных размеров является периодической функцией с периодом решетки кристалла  $\mathbf{n}$ :  $U(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = U(\mathbf{r})$ , т.е. при трансляции в пространстве на вектор  $\mathbf{n}$  кристалл совмещается сам с собой (если начало вектора  $\mathbf{n}$  совпадает с одним из узлов решетки).

Гамильтониан кристалла, заданный в атомных единицах  $\hbar = e = m_e = 1$  и в нулевом адиабатическом приближении, имеет вид

$$H = -\sum_j \frac{\Delta_j}{2} - \sum_{jh} \frac{z_h}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_h|} + \frac{1}{2} \sum_{jj'}' \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{hh'}' \frac{z_h z_{h'}}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|}. \quad (3.3)$$

Обозначим последнее слагаемое в (3.3) через  $H_{\text{ял}}$ . Сумма первых трех членов дает  $H_{\text{эл}}$ . С другой стороны, первое слагаемое представляет собой  $H_{\text{кин}}$ , а оставшиеся дают  $H_{\text{кул}}$ . В оригинальной работе имеется в виду растягивающее напряжение. При этом центр произвольной ячейки исходного состояния смещается в положение  $\mathbf{R}_g' = (1 + \varepsilon)\mathbf{R}_g$  (если ячейка одноатомная, то ее центр

совпадает с ядром атома). Если исходный объем кристалла есть  $\Omega$ , а растянутый —  $\Omega'$ , то

$$H(\Omega)\Psi = E\Psi, \quad H'(\Omega') = E'\Psi'. \quad (3.4)$$

Если эту задачу решать *напрямую*, то это приведет лишь к ТВ. Именно этот путь и был использован в [43] для квантовомеханического вывода ТВ взамен имеющихся классических выводов [44, 45]<sup>5</sup>. ТВ обычно называют [44, 45] соотношением между давлением, кинетической и потенциальной частями внутренней энергии и объемом системы. В [43] для ТВ получено такое выражение:

$$3VP(V, T) = 3(\gamma - 1)E_{\text{кин}}(V, T) + \sum_n n E_n^{\text{пот}}(V, T) =$$

$$= 3(\gamma - 1)E_{\text{кин}} + \frac{\sum_n n E_n^{\text{пот}}}{\sum_n n} \sum_n n \approx$$

$$\approx 3(\gamma - 1)E_{\text{кин}}(V, T) + E_{\text{пот}}(V, T) \sum_n n. \quad (3.4a)$$

Если рассматривать вещество как совокупность взаимодействующих между собой электронов и ядер (тогда  $\gamma = 5/3$ , а  $U(r) \sim A/r$ , и потому  $\sum_n n \rightarrow 1$ ), то формула (3.4a) примет свой обычный вид [44, 45]:

$$3VP(V, T) = 2E_{\text{кин}}(V, T) + E_{\text{пот}}(V, T). \quad (3.4б)$$

Итак, такой путь решения к цели не ведет. Именно поэтому Гандельман и Дмитриев вынуждены были искать иные пути решения этой задачи. Поскольку, как уже отмечалось выше, я занимался обобщением на конечные температуры именно решения Дмитриева, то мне, естественно, проще излагать его путь. Это главная причина, по которой я решил не излагать путь решения этой же задачи, предложенный Гандельманом, разумеется, совсем небезынтесный методически.

В задаче (3.4) при подобном изменении объема  $\Omega$  в  $\Omega'$  возможно установление взаимно однозначного соответствия между всеми точками объемов  $\Omega$  и  $\Omega'$ . Дмитриев рассмотрел не  $\Omega$  и  $\Omega'$ , а  $\Omega$  и  $\Omega''$ , причем  $\Omega''$  получено следующим образом: вокруг смещенных в результате подобного преобразования  $\mathbf{R}' = (1 + \varepsilon)\mathbf{R}$  объема  $\Omega$  в  $\Omega'$  центров ячеек  $\mathbf{R}_g \rightarrow \mathbf{R}_g'$  описываются новые ячейки прежних размеров и суммарный их объем обозначается как  $\Omega''$ . Геометрически и по своей величине он отличается от  $\Omega'$  лишь совокупностью образовавшихся щелей, но  $\Omega'' = \Omega$ . Затем устанавливается соответствие именно между точками объемов  $\Omega''$  и  $\Omega$ : центрам ячеек из  $\Omega$  сопоставлены центры ячеек из  $\Omega''$  так, что все точки ячейки  $\omega_i''$  из  $\Omega''$  и  $\omega_i$  из  $\Omega$  имеют одинаковое расположение относительно своих центров. Тогда, очевидно, одной и той же точке из  $\Omega$ , лежащей на *границе* ячейки  $\omega_i$ , будут поставлены в соответствие *две* точки из  $\Omega''$ ,

<sup>5</sup> Вывод ТВ для квантовых систем, основанный на масштабном преобразовании, имеется в книгах [36, 46]. Но вывод ТВ в [43], во-первых, основан на вариационном принципе квантовой механики [47] и потому *напрямую* решает именно задачу (3.4); во-вторых, этот вывод еще приспособлен и на случай, часто вынужденный, когда потенциальная энергия взаимодействия структурных единиц вещества (например, прямого взаимодействия его атомов или молекул) берется в виде функции их относительных координат с *различной* степенью однородности:  $U(r) \approx \sum_n A_n/r^n \equiv \sum_n U_n(r)$ , тогда как в [36, 44–46] вывод ТВ дается для потенциала с *заданной* степенью однородности.

расположенные по разным сторонам щели, разделяющей смежные ячейки. Это приведет к тому, что  $\Psi'$ , непрерывная в  $\Omega'$ , будет разрывной в  $\Omega''$ . Установленное таким образом соответствие точек  $\Omega''$  с точками  $\Omega$  сохранит масштаб неизменным. Поэтому кинетическая часть в  $H'$  никак не изменится:  $H'_{\text{кин}} = H_{\text{кин}}$ , в отличие от того, что имело место в ТВ. Кулоновская же часть  $H'$  сохранит растяжение, но интегрирование по объему щелей не проводится. Имея в виду эти особенности объема  $\Omega'' \equiv \Omega$ , задачу (3.4) теперь можно переписать так:

$$H(\Omega)\Psi^* = E\Psi^*; \quad H'(\Omega) = E'\Psi'. \quad (3.5)$$

Задача (3.5) является вполне эквивалентной переформулировкой исходной задачи (3.4). Эту переформулировку можно представить себе и более естественно: при подобном раздвижении  $\mathbf{R}' = (1 + \varepsilon)\mathbf{R}$  можно считать, что ядра (ядро) каждой ячейки жестко связаны с ее центром и лишь сами отдельные ячейки сдвигаются как целое. Как уже отмечалось в разделе 2.4, полученное таким путем состояние кристалла, разумеется, может и не быть опять равновесным в новом объеме, но его энергия будет отличаться от энергии равновесного состояния в этом объеме на величину второго порядка малости (так как сами состояния отличаются на величину первого порядка).

Итак, решается задача (3.5): первое уравнение умножается на  $\Psi'$ , второе — на  $\Psi^*$ ; из второго вычитается первое, разность интегрируется по всем  $dx_1 \dots dx_N \equiv dQ$  (а по каждой  $x_j \equiv \mathbf{r}_j \sigma_j$  по всему объему  $W$ , где  $W = \Omega + \text{объем спинового пространства}$ ;  $\sigma_j$  — спиновая "координата"  $j$ -го электрона;  $dx_j \equiv d\mathbf{r}_j d\sigma_j$ ):

$$\int_W \dots \int_W (\Psi^* H' \Psi' - \Psi' H \Psi^*) dQ = (E' - E) \int_W \dots \int_W \Psi^* \Psi' dQ, \quad (3.6)$$

$$H' = - \sum_j \frac{\Delta_j}{2} + \left( - \sum_{jh} \frac{z_h}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_h|'} + \frac{1}{2} \sum_{jj'}' \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|'} + \frac{1}{2} \sum_{hh'}' \frac{z_h z_{h'}}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|'} \right) \equiv H_{\text{кин}} + H'_{\text{кул}}, \quad (3.7)$$

где  $H_{\text{кин}}$  обозначает первое слагаемое, а  $H'_{\text{кул}}$  — остальные члены. В дальнейшем понадобится оценка величины  $|\mathbf{A} - \mathbf{B}|'$ , где т.  $A \in \omega_g$  и т.  $B \in \omega_{g'}$  задаются векторами  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  относительно начала 0 или векторами  $\mathbf{A}_g$  и  $\mathbf{B}_{g'}$  относительно центров своих ячеек, а центры ячеек, в свою очередь, задаются векторами  $\mathbf{R}_g$  и  $\mathbf{R}_{g'}$  относительно 0. Эту величину можно преобразовать так:

$$|\mathbf{A} - \mathbf{B}|' \equiv |\mathbf{A}' - \mathbf{B}'| = |[(\mathbf{R}_g + \mathbf{A}_g) + \varepsilon \mathbf{R}_g] - [(\mathbf{R}_{g'} + \mathbf{B}_{g'}) + \varepsilon \mathbf{R}_{g'}]| = |\mathbf{A} - \mathbf{B} + \varepsilon(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})|.$$

В кулоновской части (3.6) штрихи у  $\Psi'$  можно отбросить, поскольку это, согласно вариационному принципу, внесет в результат  $(E'_{\text{кул}} - E_{\text{кул}})$  ошибку, пропорциональную  $\varepsilon^2$ , т.е. (3.6) фактически можно переписать так:

$$\int_W \dots \int_W (\Psi^* H_{\text{кин}} \Psi' - \Psi' H_{\text{кин}} \Psi^*) dQ + \int_W \dots \int_W (H'_{\text{кул}} - H_{\text{кул}}) |\Psi|^2 dQ = E' - E. \quad (3.8)$$

Теперь стоит заметить, что здесь первый интеграл обратился бы в нуль в силу того, что  $H_{\text{кин}}^+ = H_{\text{кин}}$ , если бы  $\Psi'$  была непрерывна в  $\Omega$ . И еще. Можно видеть, что кулоновская часть в (3.8) является действительной величиной, а кинетическая — комплексной. Тогда удобно использовать формулу Грина (см. [48], с. 570):

$$\int_{\Omega} (U_1 \Delta U_2 - U_2 \Delta U_1) dV = \oint_{\Sigma(\Omega)} (U_1 \nabla U_2 - U_2 \nabla U_1) dS = \oint_{\Sigma(\Omega)} \left( U_1 \frac{\partial U_2}{\partial n} - U_2 \frac{\partial U_1}{\partial n} \right) dS, \quad (3.9)$$

где учтено определение градиента  $\nabla U \equiv \mathbf{n}^0 \partial U / \partial n$ , и  $\partial U / \partial n$  берется в направлении  $\mathbf{n}^0$ . В (3.9) поверхность  $\Sigma(\Omega)$  замкнута, поэтому направление нормали к ней четко определено. Тогда  $dS = \mathbf{n}^0 dS$ , а  $\mathbf{n}^0 \nabla U = \partial U / \partial n$  (и вообще  $(\mathbf{n}^0 \nabla)^m U \equiv \partial^m U / \partial n^m$ ) есть производная по направлению внешней нормали к  $dS$ .

### 3.2. Кинетическая часть полного давления

Возвращаясь к выражению (3.8), удобно рассмотреть еще уравнения

$$H_{\text{кин}}(\Omega)\Psi = E_{\text{кин}}\Psi, \quad H_{\text{кин}}(\Omega)\Psi'^* = E_{\text{кин}}\Psi'^*$$

для кинетической части. Они приведут к комплексно-сопряженному выражению относительно кинетической части (3.8). Тогда их полусумма и даст действительную величину:  $Z + Z^* = 2 \text{Re } Z$ . Это замечание можно рассматривать как обоснование того, чтобы фактически получающееся комплексное выражение для кинетической части сложить с комплексно-сопряженным выражением и взять половину этой суммы.

Итак, нужно рассмотреть кинетическую часть полного выражения (3.8):

$$\begin{aligned} E'_{\text{кин}} - E_{\text{кин}} &= -\frac{1}{2} \sum_j \int_W \dots \int_W \frac{dQ}{d\mathbf{r}_j} \times \\ &\times \int_{\Omega} (\Psi^* \Delta_j \Psi' - \Psi' \Delta_j \Psi^*) d\mathbf{r}_j = \\ &= \left( -\frac{N}{2} \int_W \dots \int_W \frac{dQ}{d\mathbf{r}} \right) \int_{\Omega} (\Psi^* \Delta_{\mathbf{r}} \Psi' - \Psi' \Delta_{\mathbf{r}} \Psi^*) d\mathbf{r} \equiv \\ &\equiv (\dots) \int_{\Omega} (\dots) d\mathbf{r} = (\dots) \sum_g \int_{\omega(g)} (\dots) d\mathbf{r} = \\ &= (\dots) \sum_g \oint_{\Sigma(g)} (\Psi^* \nabla_{\mathbf{r}} \Psi' - \Psi' \nabla_{\mathbf{r}} \Psi^*) dS = \\ &= (\dots) \sum_g \oint_{\Sigma'(g)} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi'}{\partial n} - \Psi' \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) dS. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Здесь интеграл по объему ячейки  $\omega_g$  (и по ее поверхности  $\Sigma(g)$ ) фактически не зависит от ее номера  $g$ , но, тем не менее, нельзя сразу сумму  $\sum_g$  заменить общим числом  $K$  ячеек, поскольку при этом терялась бы двусторонность границы ячейки, которая появилась для  $\Psi'$  в новом объеме  $\Omega'' \equiv \Omega$ . Если в объеме  $\Omega$  имеется  $K$   $n$ -гранных ячеек  $\omega_g$ , то в сумме  $(\sum_g \oint dS)$  будет  $nK$  слагаемых, или  $K/2$  двусторонних  $n$ -гранных ячеек, т.е. можно написать

$$\sum_g \oint_{\Sigma(g)} (\dots) dS = \frac{K}{2} \oint_{\Sigma'(g)} (\dots) dS, \quad (3.11)$$

где  $\Sigma'(g)$  означает двусторонность (для  $\Psi'$ ) поверхности ячейки и поверхностный интеграл справа в (3.11) берется как по внешней ее поверхности (внешняя нормаль), так и по внутренней (внутренняя нормаль). Это дает:

$$(3.10) = -\frac{NK}{4} \int_W \dots \int_W \frac{dQ}{d\mathbf{r}} \oint_{\Sigma'(g)} dS \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi'}{\partial n} - \Psi' \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) =$$

$$= -\frac{NK}{4} \int_W \dots \int_W \frac{dQ}{d\mathbf{r}} \oint_{\Sigma(g)} dS \left( \Psi^* \frac{\partial}{\partial n} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \right) (\Psi'_+ - \Psi'_-), \quad (3.12)$$

где значками "+" и "-" отмечены внешняя и внутренняя поверхности ячейки соответственно. С помощью разложения Тейлора (см. [49], с. 52)

$$f(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \varepsilon \mathbf{a} \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \varepsilon^2 (\mathbf{a} \nabla)^2 f(\mathbf{r}) +$$

$$+ \frac{1}{3!} \varepsilon^3 (\mathbf{a} \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots \approx f(\mathbf{r}) + \varepsilon (\mathbf{a} \nabla) f(\mathbf{r}) =$$

$$= f(\mathbf{r}) + \varepsilon \mathbf{a} n^0 \frac{\partial f}{\partial n} = f(\mathbf{r}) + \varepsilon a_n \frac{\partial f}{\partial n} \quad (3.13)$$

легко вычисляется разность

$$\Psi'_+ - \Psi'_- \equiv \Psi'_+(\mathbf{r}) - \Psi'_-(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{n} |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|) \approx$$

$$\approx -\varepsilon |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| \frac{\partial \Psi'}{\partial n},$$

и двустороннее интегрирование сводится к внешнеодно-стороннему:

$$(3.10) = -\varepsilon \frac{NK}{4} \int_W \dots \int_W \frac{dQ}{d\mathbf{r}} \oint_{\Sigma(g)} |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| \times$$

$$\times \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \frac{\partial \Psi'}{\partial n} - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial n^2} \right) dS. \quad (3.14)$$

Здесь  $|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|$  — расстояние между центрами ячейки  $\omega_g$  и соседней с ней ячейки  $\omega_{g'}$  (для которых интегрируемая грань ячейки является общей); оно, вообще говоря, бывает разным для разных граней ячейки,  $\partial/\partial n \equiv \partial/\partial r_n$  — производная по  $\mathbf{r}$  в направлении внешней нормали к грани в ее точке  $\mathbf{r}$ . Теперь можно отбросить штрихи в выражении (3.14), которое и так уже  $\sim \varepsilon$ , и проинтегрировать его по всем остальным переменным  $dQ/d\mathbf{r}$  по всему объему  $W$ . Это дает:

$$(3.14) = -\varepsilon \frac{K}{4} \oint_{\Sigma(g)} |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| \times$$

$$\times \left( \frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{\partial n^2} \right) \gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} dS, \quad (3.15)$$

$$\gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \equiv N \int_W \dots \int_W \left[ \Psi^*(x_N \dots x_2, \mathbf{r}' \boldsymbol{\sigma}') \Psi(\mathbf{r} \boldsymbol{\sigma}, x_2 \dots x_N) \times \right.$$

$$\times \left. \prod_{j=2}^N dx_j \right]_{\boldsymbol{\sigma}'=\boldsymbol{\sigma}} d\boldsymbol{\sigma} \quad (3.16)$$

— электронная бесспиновая матрица плотности первого порядка, соответствующая основному состоянию электронной системы кристалла,  $\gamma(\mathbf{r}|\mathbf{r}) \equiv \gamma(\mathbf{r})$  — плотность электронов первого порядка;  $\gamma^*(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r})$ . Сложив с (3.15) его комплексно-сопряженное выражение, взяв их полусумму, отнесенную к произведению числа ячеек  $K$  на величину  $|\Delta\omega| = 3|\omega|\varepsilon$  (изменение объема  $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$ , приходящееся на одну ячейку и возникшее в результате

растяжения кристалла), можно получить кинетическую часть давления, действующую на произвольную ячейку  $\omega_g$  при изменении ее равновесного объема:

$$P_{\text{кин}} \equiv -\frac{\Delta E_{\text{кин}}}{|\Delta\omega|} = \frac{1}{12|\omega|} \oint_{\Sigma(g)} dS |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| \times$$

$$\times \left( \frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{2\partial n^2} - \frac{\partial^2}{2\partial n'^2} \right) \gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}, \quad (3.17)$$

где  $\omega$  — собственно ячейка (фигура),  $|\omega|$  — ее объем.

Поскольку  $\oint_{\Sigma(g)} |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| dS = 6|\omega_g|$ , то кинетическое давление можно рассматривать как усреднение с весом  $|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|$  по поверхности  $\Sigma(g)$  ячейки  $\omega_g$  действительной величины

$$P_{\text{кин}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{2\partial n^2} - \frac{\partial^2}{2\partial n'^2} \right) \gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}, \quad (3.18)$$

т.е. выражение (3.17) можно записать так:

$$P_{\text{кин}} = \frac{1}{6|\omega|} \oint_{\Sigma(g)} dS |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| P_{\text{кин}}(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Методический пример использования формулы (3.19) дан в разделе 8.

### 3.3. Кулоновская часть полного давления

Рассмотрение кулоновской разности выражения (3.8) можно начать с ее части, которая соответствует взаимодействию электронов друг с другом, т.е. со второго оператора в  $H_{\text{кул}}$  из выражения (3.3):

$$\Delta E_{\text{кул}}^{(2)} \equiv \frac{1}{2} \sum'_{jj'} \int \dots \int \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \right) |\Psi|^2 dQ. \quad (3.20)$$

Здесь интеграл под знаком суммы, очевидно, не зависит от  $j, j'$ , поэтому сумму можно заменить множителем  $N(N-1)$  и переписать (3.20) так:

$$\Delta E_{\text{кул}}^{(2)} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} 2 \left[ \frac{N(N-1)}{2} \int_W \dots \int_W |\Psi|^2 \frac{dQ}{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'} \right] \times$$

$$\times (\dots) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} 2\Gamma(\mathbf{r}\mathbf{r}') (\dots) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.21)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}_2' \mathbf{r}_1' | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \equiv \frac{N(N-1)}{2} \int_W \dots \int_W \left[ \Psi^*(x_N \dots x_3, \mathbf{r}_2' \boldsymbol{\sigma}_2' \mathbf{r}_1' \boldsymbol{\sigma}_1') \times \right.$$

$$\times \left. \Psi(\mathbf{r}_1 \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{r}_2 \boldsymbol{\sigma}_2 x_3 \dots x_N) \prod_{j=3}^N dx_j \right]_{\boldsymbol{\sigma}_2'=\boldsymbol{\sigma}_2; \boldsymbol{\sigma}_1'=\boldsymbol{\sigma}_1} d\boldsymbol{\sigma}_1 d\boldsymbol{\sigma}_2 \quad (3.22)$$

— электронная бесспиновая матрица плотности второго порядка, соответствующая основному состоянию кристалла,  $\Gamma(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \equiv \Gamma(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$  — плотность электронов второго порядка. Поскольку рассматривается однородный по физическим свойствам кристалл (все его ячейки одинаковы не только как фигуры, но, в среднем, и по физическим свойствам), то  $\int_W d\mathbf{r}_2 \int_{\omega(g)} d\mathbf{r}_1 \Gamma(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) (\dots)$  не зависит от номера  $g$  выделенной ячейки. Поэтому допустимы преобразования

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 f = \int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \sum_g \int_{\omega(g)} d\mathbf{r}_1 f =$$

$$= K \int_{\Omega} d\mathbf{r}_2 \int_{\omega(g)} d\mathbf{r}_1 f = K \sum_{g'} \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}_2 \int_{\omega(g)} d\mathbf{r}_1 f,$$

где  $K$  — общее число ячеек в кристалле объема  $\Omega$ . Величину  $f \equiv (\dots)$  (см. (3.20) и (3.21)) легко вычислить, если иметь в виду определение

$$\begin{aligned} |\mathbf{A} + \varepsilon \mathbf{B}| &\equiv [(\mathbf{A} + \varepsilon \mathbf{B})^2]^{1/2} \approx (\mathbf{A}^2 + 2\varepsilon \mathbf{A}\mathbf{B})^{1/2} = \\ &= A \left( 1 + \frac{2\varepsilon \mathbf{A}\mathbf{B}}{A^2} \right)^{1/2} \approx A + \frac{\varepsilon \mathbf{A}\mathbf{B}}{A}. \end{aligned}$$

Поэтому скобка  $(\dots)$  (она отлична от нуля лишь при  $g' \neq g$ ) есть

$$\begin{aligned} (\dots) &= \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \varepsilon(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \approx \\ &\approx -\frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}, \end{aligned}$$

и тогда рассматриваемый интеграл (3.21) равен

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кул}}^{(2)} &= -\frac{K}{2} \sum_{g'}' \varepsilon(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}_2 \times \\ &\times \int_{\omega(g)} d\mathbf{r}_1 \frac{2\Gamma(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} \equiv \\ &\equiv -\frac{K}{2} \sum_{g'}' \varepsilon(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \mathbf{F}_{gg'}^{ee}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

т.е. это выражение имеет вид работы силы  $\mathbf{F}_{gg'}^{ee}$ , представляющей собой электронную часть электростатического взаимодействия ячеек  $\omega_{g'}$  и  $\omega_g$ , при перемещении точки ее приложения на величину  $(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})\varepsilon$ . Этот результат соответствует тому, что работа силы взаимодействия двух зарядов (тел) выражается через ее произведение на изменение вектора, соединяющего их электрические центры (центры масс). Соответствующая часть давления получается делением этой работы на изменение объема  $|\Delta\omega| = 3\varepsilon|\omega|$ , поскольку в любом случае верна формула  $dA = P(V)dV$ . Аналогично вычисляются работы сил взаимодействия между электронами ячейки  $\omega_g$  и ядрами ячейки  $\omega_{g'}$ , ядрами ячейки  $\omega_g$  и электронами ячейки  $\omega_{g'}$ , ядрами ячейки  $\omega_g$  и ядрами ячейки  $\omega_{g'}$  на перемещении  $(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})\varepsilon$  точки приложения силы с использованием разностей:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_h|'} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_h|} \approx -\frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_h)(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_h|^3}, \quad (\text{А})$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{r}_2|'} - \frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{r}_2|} \approx -\frac{\varepsilon(\mathbf{R}_h - \mathbf{r}_2)(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{r}_2|^3}, \quad (\text{Б})$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|'} - \frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|} \approx -\frac{\varepsilon(\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'})(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|^3}. \quad (\text{В})$$

Изменение расстояния между центрами рассматриваемых ячеек будет

$$|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|' - |\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| \approx \varepsilon|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|.$$

Теперь уже легко получить (см. выражение (А))

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кул}}^{(1)} &= -\sum_{jh} z_h \int_W \dots \int_W |\Psi|^2 \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_h|'} - \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_h|} \right) dQ = \\ &= -\sum_h z_h K \int_{\omega(g)} d\mathbf{r} \gamma(\mathbf{r})(\dots) = \\ &= \varepsilon K \int_{\omega(g)} d\mathbf{r} \gamma(\mathbf{r}) \sum_{g'} \sum_{h \in \omega(g')} z_h \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}' \times \\ &\times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_h)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Здесь ячейки  $\omega_g$  и  $\omega_{g'}$  выступают, в отличие от (3.23), неравноправно: электроны ячейки  $\omega_g$  взаимодействуют с ядрами ячейки  $\omega_{g'}$  (см. выражение (А)). Эту часть можно симметризовать, взяв полусумму ее и части, соответствующей взаимодействию ядер ячейки  $\omega_g$  и электронов ячейки  $\omega_{g'}$  (см. (Б)):

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кул}}^{(1)} &= \frac{K}{2} \sum_{g'} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{g'}) \varepsilon \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}' \int_{\omega(g)} d\mathbf{r} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \times \\ &\times \left[ \gamma(\mathbf{r}) \sum_{h' \in \omega(g')} z_{h'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{h'}) + \right. \\ &\left. + \gamma(\mathbf{r}') \sum_{h \in \omega(g)} z_h \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h) \right] \equiv \\ &\equiv \frac{K}{2} \sum_{g'} (\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \varepsilon (\mathbf{F}_{gg'}^{en} + \mathbf{F}_{gg'}^{ne}). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Наконец, для взаимодействия ядер (см. выражение (В))

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кул}}^{(3)} &= \frac{1}{2} \sum_{hh'}' z_h z_{h'} \left( \frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|'} - \frac{1}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|} \right) \times \\ &\times \int_W \dots \int_W |\Psi|^2 dQ = \frac{1}{2} \sum_{hh'}' z_h z_{h'} (\dots) \cdot 1 = \\ &= \frac{K}{2} \sum_{g'} \sum_{h \in \omega(g)} z_h \sum_{h' \in \omega(g')} z_{h'} (\dots) = \\ &= \left[ -\frac{K}{2} \sum_{g'} (\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \varepsilon \sum_{h \in \omega(g)} z_h \sum_{h' \in \omega(g')} z_{h'} \right] \frac{\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|^3} = \\ &= [\dots] \int_{\omega(g)} d\mathbf{r} \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}' \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h)\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{h'})}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|^3} = \\ &= -\frac{K}{2} \sum_{g'} (\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \varepsilon \mathbf{F}_{gg'}^{nn}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Для получения полного кулоновского давления, испытываемого ячейкой  $\omega_g$  внутри кристалла, т.е. со стороны всех других его ячеек, нужно взять сумму выражений (3.23), (3.25), (3.26), отнести ее к одной ячейке и к изменению ее объема:  $|\Delta\omega_g| = 3\varepsilon|\omega_g| \equiv 3\varepsilon|\omega|$ , что дает

$$\begin{aligned} P_{\text{кул}} &= \frac{1}{3|\omega|} \sum_{g'} (\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \left[ \frac{1}{2} \mathbf{F}_{gg'}^{ee} - \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{gg'}^{en} + \mathbf{F}_{gg'}^{ne}) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \mathbf{F}_{gg'}^{nn} \right] \equiv \frac{1}{6|\omega|} \sum_{g'} (\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}) \mathbf{F}_{gg'}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\mathbf{F}_{gg'} \equiv \int_{\omega(g')} d\mathbf{r}' \int_{\omega(g)} d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}, \quad (3.28)$$



$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv 2\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \gamma(\mathbf{r}) \sum_{h \in w(g')} z_h \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_h) - \\ &- \gamma(\mathbf{r}') \sum_{h \in w(g)} z_h \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h) + \\ &+ \sum_{h \in w(g)} z_h \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h) \sum_{h' \in w(g')} z_{h'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{h'}). \end{aligned}$$

Видно, что эту функцию можно переписать в более наглядном виде:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= [2\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \gamma(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r}')] + \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}'), \\ \rho(\mathbf{r}) &\equiv \gamma(\mathbf{r}) - \sum_h z_h \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Тогда первая часть (3.29) представляет собой квантовую корреляционную функцию, а вторая, в соответствии с (3.28), дает чисто классическую часть взаимодействия ячеек  $\omega_g$  и  $\omega_{g'}$ .

#### 4. Квантово-статистическая формула для давления в кристалле

##### 4.1. Несколько формул для давления при конечных температурах

Формула для холодного давления в кристалле фактически позволяет подобным же образом вычислить давление в нем и в случае конечной температуры. Для этого, как оказывается [39], достаточно иметь лишь температурные матрицы  $\gamma_\beta(1'|1)$ ,  $\Gamma_\beta(2'1'|12)$  взамен холодных  $\gamma_0(1'|1)$ ,  $\Gamma_0(2'1'|12)$ .

В работе [34] за исходное взято соотношение (3.1), которое следует из основного термодинамического тождества  $dE(V, S) = T dS - P dV$  при  $T = S = 0$ . Давление в веществе удобно вычислять с помощью его свободной энергии  $F$ :

$$\begin{aligned} P(V, T) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \rightarrow P_x(V) = -\left(\frac{\partial F_x}{\partial V}\right)_{T=0}, \\ P_T(V, T) &= -\left(\frac{\partial F_T}{\partial V}\right)_{T \neq 0}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

термодинамическое определение  $F$  есть

$$\begin{aligned} F &= E - TS \rightarrow F_x = E_x, \quad F_T = E_T - TS, \\ dF(V, T) &= -S dT - P dV. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь дифференциалы  $dE$  и  $dF$  даны в собственных переменных.

В книге [49], с. 117 есть еще одна формула для давления:

$$P(V, T) = -\frac{\partial}{\partial V} \left[ E(V, T) - T \int_0^T \frac{dt}{t} \frac{\partial}{\partial t} E(V, t) \right]. \quad (4.3)$$

Эта формула, однако, представляется не совсем верной. Действительно, если энергия явно не зависит от объема, то давление по этой формуле равно нулю, что неверно [50]: тогда фактически оно равно  $P(V, T) = T\phi(V)$ . Этот результат легко получить, интегрируя дифференциаль-

ное термодинамическое тождество

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

при условии  $(\partial E / \partial V)_T = 0$ . Ошибочность формулы (4.3) связана с некорректным решением уравнения (25.4) из той же книги [49]: поскольку при интегрировании этого уравнения пришлось его делить на  $T$  без предположения  $T \neq 0$ , то следовало бы добавить еще и сингулярное слагаемое вида  $\phi(V)\delta(T)$  [51, 52], т.е. правильное выражение для давления имеет такой вид:

$$P(V, T) = -\frac{\partial}{\partial V} \left[ E(V, T) - T \int_0^T \frac{dt}{t} \frac{\partial}{\partial t} E(V, t) \right] + \frac{1}{2} T \frac{\partial \phi}{\partial V}. \quad (4.4)$$

Подробный анализ, проведенный в [50], показывает, что формула (4.3) верна тогда, когда энтропия тела стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Если же энтропия тела остается *конечной* при  $T \rightarrow 0$ , а именно так и будет, если его внутренняя энергия вообще *явно* не зависит от его объема, то верна формула (4.4).

Итак, давление при конечных температурах можно вычислять по приведенным уже трем термодинамическим формулам вдоль изэнтроп или изотерм. Эти формулы переходят в (3.1) при стремлении температуры к нулю. Теперь будет выведена еще одна формула (но уже статистического происхождения) для вычисления давления при конечных температурах (см. формулу (4.6)). Она также переходит в (3.1) при стремлении температуры к нулю.

##### 4.2. Обобщение формулы Дмитриева на конечные температуры

Формула для холодного давления получена аналитическим дифференцированием уравнения Шрёдингера для основного состояния  $\Psi_0$  электронной системы кристалла по его объему (при этом ядра решетки считались строго неподвижными, т.е. не учитывались нулевые колебания решетки). Фактическое дифференцирование проводилось методом виртуальной работы малой, но конечной величины. При этом факт рассмотрения именно состояния  $\Psi_0$ , кроме неподвижности ядер решетки, как показывает анализ работы [34], никак не использовался. Тогда, учитывая еще и то, что для любого стационарного состояния кристалла должна иметь место формула

$$-\frac{\partial}{\partial V} (E_n^{\text{эл}} + E_n^{\text{яд}}) = P_n(V), \quad (4.5)$$

вполне аналогичная формуле (4.1), можно сразу же заключить, что формула работы [34] для холодного давления должна быть верна по своей структуре и для любого другого стационарного состояния  $\Psi_n$  электронов кристалла, если в ней заменить матрицы  $\gamma_0$  и  $\Gamma_0$  состояния  $\Psi_0$  матрицами  $\gamma_n$  и  $\Gamma_n$  состояния  $\Psi_n$ , т.е. давление в кристалле можно вычислять для *каждого* стационарного состояния  $\Psi_n$  по единой формуле Дмитриева  $P_n = P(\gamma_n, \Gamma_n)$ . После этого выражение для  $P_n$  следует усреднить по каноническому ансамблю Гиббса. Это приведет к зависимости давления еще и от температуры. Выражение (4.5), как и последующие утверждения, является прямым следствием определения давления в

статистической физике [45]:

$$P(V, T) \equiv - \sum_m W_m \frac{\partial E_m(V)}{\partial V} = \sum_m W_m P_m(V), \quad (4.6)$$

$$W_m \equiv Q^{-1} \exp(-\beta E_m) = \exp \beta (F - E_m),$$

$$H(V)|m\rangle = E_m(V)|m\rangle.$$

Суммирование в (4.6) идет по индексу состояния  $|m\rangle$ , а не уровня  $E_m$ . Формула (4.6) следует из статистического определения свободной энергии:

$$\beta F(V, T) \equiv - \ln Q \rightarrow \exp(\beta F) = \frac{1}{Q} \quad (4.7)$$

и термодинамического определения давления (4.1) через нее:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - Q^{-1} \sum_n \exp(-\beta E_n) \frac{\partial E_n}{\partial V} = - \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \frac{\partial E_n}{\partial V}. \quad (4.8)$$

Отсюда уже прямо следует допустимость использования формулы (4.6)

#### 4.3. Температурные матрицы плотности

Поскольку величины  $P_n(V)$ , согласно [34], выражаются линейно через матрицы  $\gamma_n$  и  $\Gamma_n$  состояния  $\Psi_n$ , то давление  $P_\beta$  по формуле (4.6) получится таким же образом из температурных матриц, как и  $P_\gamma(V)$  получается из холодных матриц  $\gamma_0$  и  $\Gamma_0$ , если температурные матрицы определить так [39]:

$$\begin{aligned} \gamma_\beta(1'|1) &\equiv \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \gamma_n(1'|1) = \\ &= N \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \int_W \dots \int_W \Psi^*(x_N \dots x_2 x_1') \times \\ &\times \Psi(x_1 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N, \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_\beta(2'1'|12) &\equiv \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \Gamma_n(2'1'|12) = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \times \\ &\times \int_W \dots \int_W \Psi^*(x_N \dots x_3 x_2' x_1') \Psi(x_1 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь предполагается, что точные волновые функции  $\Psi_n$  нормированы в  $W$  на единицу. Поэтому их следы дают соответственно число электронов и число их различных пар в системе. Эти матрицы при  $\beta \rightarrow \infty$  переходят в  $\gamma_0$  и  $\Gamma_0$  соответственно, если состоянию  $\Psi_0$  соответствует невырожденный уровень  $E_0$ .

Итак, для вычисления давления в кристалле при конечной температуре следует в формулах (4) и (7) работы [34] (или, соответственно, в (3.17) и (3.28) настоящей работы) сделать лишь замену  $\gamma_0 \rightarrow \gamma_\beta$ ,  $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_\beta$ .

В заключение этого раздела полезно сделать такое замечание. Матрицы (4.9), (4.10), т.е. одно- и двухэлектронные температурные матрицы можно получить и из

статистической матрицы плотности [46] (см. с. 80):

$$\begin{aligned} \rho(x'|x) &\equiv Q^{-1}(V, T, N) \sum_n \exp(-\beta E_n) \Psi_n^*(x') \Psi_n(x) = \\ &= \sum_n \exp[\beta(F - E_n)] \Psi_n^*(x') \Psi_n(x), \end{aligned}$$

которая соответствует каноническому распределению Гиббса, если в этой матрице провести интегрирование по всем переменным ( $x \equiv x_1 \dots x_N$ ), кроме одной (например,  $x_1$ ) или кроме двух (например,  $x_1$  и  $x_2$ ) соответственно:

$$\gamma_\beta(1'|1) = N \int_W \dots \int_W \rho(x_N \dots x_2 x_1' | x_1 \dots x_N) dx_2 \dots dx_N, \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_\beta(2'1'|12) &= \frac{N(N-1)}{2} \times \\ &\times \int_W \dots \int_W \rho(x_N \dots x_3 x_2' x_1' | x_1 \dots x_N) dx_3 \dots dx_N. \end{aligned} \quad (4.12)$$

В квантовой механике аналогом статистической матрицы плотности является квантовомеханическая матрица плотности  $\Psi^*(x')\Psi(x)$ , где  $\Psi(x)$  — точная волновая функция некоторого состояния системы  $N$  частиц (обычно основного).

## 5. Прием неполной диагонализации гамильтониана системы с двухчастичным взаимодействием

### 5.1. Уравнения Хартри–Фока —

#### неполная диагонализация гамильтониана

Здесь на примере приближения ХФ — основного одночастичного приближения для системы многих взаимодействующих частиц показан простой аналитический прием частичной (неполной) диагонализации гамильтониана. Кроме своей аналитической простоты, этот метод обладает еще двумя преимуществами перед традиционным (вариационным): он, во-первых, сразу подсказывает наиболее простой путь обобщения холодного приближения ХФ на случай конечных температур и, во-вторых, указывает также простой путь нахождения точного вида холодной и температурной матриц плотности первого порядка (МППП) в одночастичном приближении.

Гамильтониан изучаемой динамической системы, как правило, берется в виде двух частей — диагональной и недиагональной. Тогда любое приближение, используемое для изучения этой системы, фактически всегда может быть представлено на языке ее гамильтониана в виде частичной диагонализации его недиагональной части. Оставшаяся недиагональная часть гамильтониана в этом приближении просто отбрасывается. Если использованное приближение все же правильно и достаточно полно схватывает основные динамические черты системы, то можно ожидать, что отброшенная часть исходного гамильтониана будет малой. Такой частичной диагонализации часто бывает проще достичь путем перехода к *новым* одночастичным состояниям в исходном гамильтониане (предполагается, что он взят в представлении чисел заполнения одночастичных состояний). Наиболее часто используемым преобразованием для этих целей является каноническое  $u-v$  преобразование Боголюбова [53]. После вычисления физических

свойств так введенных новых частиц (например, их закона дисперсии), совершают обратный переход к частицам, фигурирующим в исходном гамильтониане. Иногда такую частичную диагонализацию удается провести прямо в *исходном* гамильтониане. В этом случае особенно наглядно и прозрачно проявляется физический смысл используемого приближения. Именно это и удается сделать для гамильтониана с двухэлектронным взаимодействием в случае приближения ХФ [54].

Пусть дан гамильтониан в обычной двухэлектронной форме:

$$H = \sum_{12} \langle 2|h|1 \rangle \hat{b}_2^+ \hat{b}_1 + \frac{1}{2} \sum_{1234} \left\langle 43 \left| \frac{1}{r} \right| 12 \right\rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2, \quad (5.1)$$

где  $h$  включает в себя кинетическую энергию частиц и внешнее поле (например, поле неподвижных ядер решетки). Используя метод схем [55], измененный должным образом, легко получить *точное* разбиение (см. п. 2 приложения):

$$\begin{aligned} H = & \sum_{23} \langle 3|h|2 \rangle \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 + \frac{1}{2} \sum_{12} \hat{n}_2 \hat{n}_1 (\langle 21|12 \rangle - \langle 12|12 \rangle) + \\ & + \sum_{123} (\langle 31|12 \rangle - \langle 31|21 \rangle) \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 \hat{n}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{1234}' \langle 43|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2, \quad \hat{n}_i \equiv \hat{b}_i^+ \hat{b}_i. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь *явно* выделены *все* слагаемые из (5.1), диагональные по двум или одному индексу (слагаемые, имеющие 3 или 4 одинаковых индекса, просто равны нулю), и принята сокращенная запись  $\langle lk|1/r|ij \rangle \equiv \langle lk|ij \rangle$ . В третьей сумме можно считать, что  $1 \neq 2$ ,  $1 \neq 3$ , так как при  $1 = 2$  или  $1 = 3$  в скобках получается нуль (для симметричного двухчастичного потенциала  $\langle lk|ij \rangle = \langle kl|ji \rangle$ ). Метод частичной диагонализации  $H$  основан на предположении, что его квантовомеханическое усреднение будет проводиться по состоянию, взятому в виде одного определителя. Тогда последний член в (5.2) можно просто отбросить (так как в этом случае он не даст вклада), а во второй и третьей суммах операторы  $\hat{n}_2 \hat{n}_1$  и  $\hat{n}_1$  можно заменить на их средние  $\langle D|\hat{n}_1 \hat{n}_2|D \rangle = \langle D|\hat{n}_1|D \rangle \langle D|\hat{n}_2|D \rangle \equiv n_1 n_2$  (поскольку во второй сумме можно считать, что  $2 \neq 1$ , так как член с  $2 = 1$  дает нуль) и  $\langle D|\hat{n}_1|D \rangle \equiv n$  соответственно. Если состояния  $|j \rangle$  в определителе  $|D \rangle$  заполнены без пропусков, то  $n_j = 1$  при  $\varepsilon_j \leq \varepsilon_F$ , и  $n_j = 0$  при  $\varepsilon_j > \varepsilon_F$ , где  $\varepsilon_j$  — энергия электрона в состоянии  $|j \rangle$ ,  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми невозмущенной системы. Таким образом, выражение (5.2) в рассматриваемом случае можно переписать так:

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_{12} n_2 n_1 (\langle 21|12 \rangle - \langle 21|21 \rangle) + \sum_{23} \langle 3|h|2 \rangle \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 + \\ & + \sum_{23} \left[ \sum_1 n_1 (\langle 31|12 \rangle - \langle 31|21 \rangle) \right] \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 \equiv \\ \equiv & E_0 + \sum_{23} \langle 3| \left[ \left( h + \sum_1 n_1 \left\langle 1 \left| \frac{1}{r} \right| 1 \right\rangle \right) |2 \rangle - \right. \\ & \left. - \sum_1 n_1 \left\langle 1 \left| \frac{1}{r} \right| 2 \right\rangle \right] |1 \rangle \hat{b}_3^+ \hat{b}_2. \end{aligned} \quad (5.2a)$$

Теперь видно, что если потребовать еще и выполнения условия

$$\begin{aligned} \left( h + \sum_1 n_1 \left\langle 1 \left| \frac{1}{r} \right| 1 \right\rangle \right) |2 \rangle - \sum_1 n_1 \left\langle 1 \left| \frac{1}{r} \right| 2 \right\rangle |1 \rangle = \varepsilon_2 |2 \rangle, \\ n_1 = 0; 1, \end{aligned} \quad (5.3)$$

то можно достичь максимально возможной диагонализации гамильтониана в случае, когда в качестве волновой функции системы взят один определитель из одноэлектронных функций. Максимально диагонализированный гамильтониан (5.2a) при этом примет вид одночастичного гамильтониана:

$$H = E_0 + \sum_{12} \varepsilon_2 \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 \delta_{23} = E_0 + \sum_1 \varepsilon_1 \hat{n}_1 \quad (5.4)$$

и, следовательно, часть двухчастичного взаимодействия, а именно величина

$$\frac{1}{2} \left( \sum_{1234} - \sum_{1234}' \right) \langle 43|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2,$$

"загнана" в самосогласованный одночастичный потенциал. Уравнения (5.3) представляют собой одночастичные нелинейные интегро-дифференциальные самосогласованные уравнения. Они совпадают с известными уравнениями ХФ, обычно получаемыми путем минимизации гамильтониана (5.1) по функциям системы, взятым в виде одного определителя [47], т.е. из условия минимума величины  $\langle D|H|D \rangle$ . При этом предполагается, что одноэлектронные функции  $|j \rangle$  ортонормированы, что в случае определителя не является дополнительным требованием. Если в (5.3) убрать вторую сумму (обменный член), то остаток будет представлять собой уравнение Хартри.

Из квантовомеханических уравнений (5.3) сразу виден один из наиболее простых путей обобщения холодного уравнения ХФ на случай конечных температур: для этого *квантовомеханические* средние, фигурирующие здесь, надо истолковать как *квантово-статистические* средние. Но тогда одночастичный, до этого — самосогласованный, потенциал теперь уже не будет зависеть от *искомого* одночастичного состояния: произойдет потеря самосогласованности. Взамен этого потенциала выступит статистически усредненный по всем одночастичным состояниям системы и потому *единый* для всех них. Такая трактовка полностью соответствует духу квантовой статистики. Итак, при  $T = 0$  в (5.3) фигурируют квантовомеханические средние по основному состоянию системы, каковым является одноопределятельная функция заданного порядка, и тогда  $n = 0; 1$ , а при  $T \neq 0$  — квантово-статистические, и тогда след берется по всем определителям данного порядка и по определителям всех порядков, и в этом случае

$$0 \leq n_1 \equiv \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_F)] + 1} \leq 1. \quad (5.4a)$$

"Горячие" уравнения типа (5.3) получены (правда, довольно сложным способом, но, по-видимому, впервые) в работе Гандельмана [1], хотя в нашей литературе чаще ссылаются на книгу Киржница [36], где дан несколько иной, чем в [1], вывод, но он, однако, не представляется более простым. Совсем простым методом уравнения типа (5.3) получены и в работе автора [54].

**5.2. Матрицы плотности в одночастичном приближении** Уравнения ХФ (5.3) позволяют совсем просто найти и *точный* вид МППП, т.е. вид холодной матрицы:

$$\gamma_n(x'|x) \equiv N \int_W \dots \int_W \Psi_n^*(x_N \dots x_2 x') \Psi_n(x x_2 \dots x_N) \prod_{j=2}^N dx_j \quad (5.5)$$

и температурной МППП (4.9) в одночастичном приближении. Здесь МППП (5.5) соответствует одному конкретному состоянию электронной системы кристалла, и ее бесспиновая форма для его основного состояния как раз и есть выражение (3.16). Общий вид точной матрицы плотности второго порядка получается из (3.22) аналогично — снятием интегрирования по  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , а потому и условий  $\sigma'_2 = \sigma_2$ ,  $\sigma'_1 = \sigma_1$ . Стоит еще отметить, что аргументы матриц плотности обозначают уже точки *пространства* (обычного и спинного), а не пространственные *координаты* конкретных частиц системы, какими являются аргументы их волновых функций, из которых они построены.

Видно, что одночастичные уравнения (5.3) можно записать так:

$$\left[ h + \int_W dx' \frac{\gamma(x'|x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_2(x) - \int_W dx' \frac{\gamma(x'|x) \varphi_2(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \varepsilon_2 \varphi_2(x), \quad (5.6)$$

если МППП в одночастичном приближении определить так:

$$\begin{aligned} \gamma(x'|x) &\equiv \sum_i n_i \varphi_1^*(x') \varphi_1(x) = \\ &= \sum_i \sum_{\alpha} n_{i\alpha} \psi_i^*(\mathbf{r}') S_{\alpha}^*(\sigma') \psi_i(\mathbf{r}) S_{\alpha}(\sigma), \end{aligned} \quad (5.7)$$

где индекс суммирования " $i$ "  $\equiv i\alpha$ , а одноэлектронные функции  $\psi_i$  нормированы на объем  $\Omega$  и след матрицы (5.7) равен

$$\text{tr } \gamma(x'|x) \equiv \sum_i n_i \int_W |\varphi_1(x)|^2 dx = \sum_i n_i = \langle N \rangle.$$

Если  $n_{i\alpha}$  не зависит от  $\alpha$ , то (5.7) примет вид

$$\gamma(x'|x) = \sum_i n_i \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (5.8)$$

так как спинные функции частицы удовлетворяют условию полноты  $\sum_{\alpha} S_{\alpha}^*(\sigma') S_{\alpha}(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma'}$  и ортогональности  $\sum_{\sigma} S_{\alpha}^*(\sigma) S_{\alpha}(\sigma) = \delta_{\alpha\alpha'}$ . Индекс состояния  $\alpha$  и индекс представления  $\sigma$  спинной функции  $S_{\alpha}(\sigma)$  частицы принимают значения из одного и того же ряда  $[-s \leq \alpha, \sigma \leq s]$ ,  $s$  — спин частицы в единицах  $\hbar$ , а функция  $S_{\alpha}(\sigma)$  определена так, что ее фактически можно записать в виде дельта-символа Кронекера:  $S_{\alpha}(\sigma) \equiv \delta_{\alpha\sigma}$ .

Если суммирование по " $i$ " (или  $i$  и  $\alpha$ ) в (5.7) идет лишь по занятым состояниям  $\varphi_1$ , то матрица (5.7) есть обычная холодная МППП (5.5), но взятая в одночастичном приближении. Если же суммирование по " $i$ " в (5.7) идет по *всем* возможным его значениям из интервала, описываемого выражением (5.4а), то (5.7) есть одночастичное приближение для температурной МППП (4.9). Матрица (5.7) есть наиболее общий вид МППП в одночастичном приближении. Для получения МППП в конкретном одночастичном приближении, например, в приближе-

нии ТФ, Хартри, ХФ и т.д. нужно в (5.7) подставить одночастичные функции, вычисленные из соответствующих уравнений. Таким образом, вид (5.7) не зависит от того, в каком виде строится полная функция всей системы частиц из одночастичных функций: в виде простого их произведения, в виде определителя из них и т.д. Вид же двухчастичной матрицы плотности в одночастичном приближении уже зависит от этого (см. ниже). В случае конечных температур матрица (5.7) теряет свойство  $\gamma^2 = \gamma$ , имеющее место для любой матрицы (5.5), взятой в одночастичном приближении,

$$[\gamma(x'|x)]^2 \equiv \int_W \gamma(x'|x'') \gamma(x''|x) dx'' = \gamma(x'|x) \quad (5.9)$$

в силу ортонормированности функций  $\varphi_1$ . Соотношение (5.9) есть непрерывный аналог дискретного соотношения

$$A^2 = A \rightarrow (A^2)_{jj'} \equiv \sum_{j''} A_{jj''} A_{j''j'} = A_{jj'},$$

которое в общем случае, разумеется, не выполняется. Потеря проекционности в (5.7) связана с неравенством  $n_j^2 \neq n_j$ , хотя, как это можно показать, в приближении ХФ (полная функция системы — определитель) матрицы  $\Gamma_0(2'1'|12)$  и  $\Gamma_{\beta}(2'1'|12)$  выражаются через  $\gamma_0(1'|1)$  и  $\gamma_{\beta}(1'|1)$  одинаковым образом:

$$\Gamma^{\text{ХФ}}(2'1'|12) = \frac{1}{2} [\gamma(1'|1) \gamma(2'|2) - \gamma(2'|1) \gamma(1'|2)]. \quad (5.10)$$

Поэтому плотность электронов 2-го порядка выражается через плотность электронов 1-го порядка и одноэлектронную матрицу плотности так:

$$2\Gamma^{\text{ХФ}}(21|12) - \gamma(1|1) \gamma(2|2) = -|\gamma(2|1)|^2. \quad (5.11)$$

В приближении Хартри (полная функция системы — простое произведение) матрица (5.10) имеет вид

$$\Gamma^{\text{Х}}(2'1'|12) = \gamma(1'|1) \gamma(2'|2). \quad (5.12)$$

Наконец, стоит отметить, что выражение (5.7) можно вывести из определения (4.9) и другим путем, а именно, подставить туда функцию всей системы в виде определителя из одночастичных функций.

## 6. Некоторые одночастичные средние выражения для гамильтониана с двухчастичным взаимодействием

Для гамильтониана (3.3) можно написать, в справочных целях, несколько *одноэлектронных* средних выражений, важных в приложениях.

1. Волновая функция полной электронной системы кристалла взята в виде простого произведения  $|I\rangle$  из одноэлектронных функций:

$$|I\rangle = \prod_j \varphi_j(x_j) \equiv \prod_j \psi_j(\mathbf{r}_j) S_{\alpha(j)}(\sigma_j). \quad (6.1)$$

Тогда среднее значение гамильтониана (3.3) имеет вид

$$\begin{aligned} \langle I|H|I\rangle - E_{\text{яд}} &= -\frac{1}{2} \int_W [\Delta_{\mathbf{r}} \gamma(x'|x)]_{x'=x} dx + \\ &+ \int_W U(\mathbf{r}) \gamma(x) dx + \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x) [dx' dx]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Здесь введены обозначения

$$E_{\text{яд}} = \frac{1}{2} \sum_{hh'}' \frac{z^2}{|\mathbf{R}_h - \mathbf{R}_{h'}|}, \quad [dx' dx] \equiv dx' dx \quad \text{при} \quad \mathbf{r}' \neq \mathbf{r}.$$

а. Если  $\varphi_j(x)$ , входящие в  $|\Pi\rangle$ , удовлетворяют уравнениям Хартри

$$\left[ -\frac{\Delta_{\mathbf{r}(j)}}{2} + U(\mathbf{r}_j) + \int_W \frac{\gamma(x') [dx']}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_j(x_j) = \varepsilon_j^X \varphi_j(x_j), \quad (6.3)$$

то, умножая (6.3) на  $\varphi_j^*(x_j)$  и интегрируя по всему объему  $W$ , можно получить

$$\int_W \left[ -\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} + U(\mathbf{r}) \right] \gamma(x'|x) dx + \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x) dx' dx}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_j \varepsilon_j^X. \quad (6.4)$$

После этого выражение (6.2) можно переписать так:

$$\langle \Pi | H | \Pi \rangle^X - E_{\text{яд}} = \sum_j \varepsilon_j^X - \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x) dx' dx}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (6.5)$$

б. Если  $\varphi_j(x)$  в  $|\Pi\rangle$  удовлетворяют уравнениям ХФ (5.3) или (5.6), а потому и условию (оно получается аналогично (6.4))

$$\sum_j \varepsilon_j^{X\Phi} = \int_W \left[ -\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} + U(\mathbf{r}) \right] \gamma(x'|x) \Big|_{x'=x} dx + \int_W \int_W \frac{dx' dx}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \gamma(x') \gamma(x) - |\gamma(x'|x)|^2 \right], \quad (6.6)$$

то выражение (6.2) тогда примет такой вид:

$$\langle \Pi | H | \Pi \rangle^{X\Phi} - E_{\text{яд}} = \sum_j \varepsilon_j^{X\Phi} - \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx + \int_W \int_W \frac{|\gamma(x'|x)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx. \quad (6.7)$$

2. Функция полной системы взята в виде одного определителя

$$|D\rangle \equiv \det |\varphi_j(x_j)| = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P} \left[ \prod_j \varphi_j(x_j) \right]. \quad (6.8)$$

Здесь  $\hat{P}$  — оператор, осуществляющий  $N!$  перестановок координат  $x_j$  электронов,  $p$  — кратность данной перестановки по сравнению с исходным расположением, множитель  $1/N!$  обеспечивает нормированность (6.8), если нормированы одноэлектронные функции. Использование (6.8) вместо (6.1) дает

$$\langle D | H | D \rangle - E_{\text{яд}} = -\frac{1}{2} \int_W [\Delta_{\mathbf{r}} \gamma(x'|x)]_{x'=x} dx + \int_W U(\mathbf{r}) \gamma(x) dx + \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{dx' dx}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \gamma(x') \gamma(x) - |\gamma(x'|x)|^2 \right]. \quad (6.9)$$

а. Если  $\varphi_j(x)$  в (6.8) взять хартриевскими, то (6.9) примет вид

$$\langle D | H | D \rangle^X - E_{\text{яд}} = \sum_j \varepsilon_j^X - \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx - \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{|\gamma(x'|x)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx. \quad (6.10)$$

б. Если  $\varphi_j(x)$  в (6.8) взять хартри-фоковскими, то (6.9) будет таким:

$$\langle D | H | D \rangle^{X\Phi} - E_{\text{яд}} = \sum_j \varepsilon_j^{X\Phi} - \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{\gamma(x') \gamma(x)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx + \frac{1}{2} \int_W \int_W \frac{|\gamma(x'|x)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dx. \quad (6.11)$$

Теперь может возникнуть вопрос о том, нужно ли рассматривать случаи, когда в качестве одноэлектронных функций в полной, вообще не симметризованной функции  $|\Pi\rangle$  системы берутся хартри-фоковские функции, а в полной антисимметризованной функции  $|D\rangle$  системы — хартриевские функции, короче — перекрестные случаи (6.7) и (6.10). Во-первых, при этом ничего недопустимого с теоретической точки зрения не происходит. Такие средние будут просто несколько выше тех, которые соответствуют прямым случаям. Зато эта схема сильно упрощает численные расчеты и значительно сокращает их объем. Во-вторых, можно оценить и ошибку, вносимую подобным действием [2]. Пусть, например, одноэлектронные функции ХФ в  $|D\rangle$  заменяются на хартриевские (имеется в виду замена только пространственных частей). Тогда, используя представления

$$E_{X\Phi}(\psi_X) \equiv E_X(\psi_X) + E_{\text{обм}}(\psi_X),$$

$$E_{X\Phi}(\psi_{X\Phi}) \equiv E_X(\psi_{X\Phi}) + E_{\text{обм}}(\psi_{X\Phi})$$

и учитывая, что  $\psi_X$  минимизируют  $E_X$ , а  $\psi_{X\Phi}$  минимизируют  $E_{X\Phi}$ , можно записать

$$E_X(\psi_X) - E_X(\psi_{X\Phi}) < 0, \quad E_{X\Phi}(\psi_X) - E_{X\Phi}(\psi_{X\Phi}) > 0.$$

Поэтому получается

$$E_{X\Phi}(\psi_X) - E_{X\Phi}(\psi_{X\Phi}) < E_{\text{обм}}(\psi_X) - E_{\text{обм}}(\psi_{X\Phi}),$$

т.е. ошибка, вносимая при этом в полную энергию будет меньше ошибки, вносимой в ее обменную часть. При незначительном отличии хартри-фоковских одночастичных функций от хартриевских, что часто фактически имеет место, ошибка в обменной части энергии будет малой величиной по сравнению с самой обменной энергией, а ошибка в полной энергии будет еще меньше, что с первого взгляда, разумеется, не очевидно.

Тем не менее всегда следует твердо помнить, что хартриевские функции получаются при минимизации среднего значения гамильтониана именно по функциям  $|\Pi\rangle$  системы, а хартри-фоковские — по функциям  $|D\rangle$ , причем для системы электронов ее фактически возможной функцией может быть лишь антисимметричная по парам координат электронов полная функция, т.е. только типа  $|D\rangle$ . Вопрос о требованиях к типу перестановочной симметрии полной волновой функции системы

тождественных частиц, но не в стандартной схеме [56], подробно обсуждается в работе автора [57].

## 7. Точная формула для давления в модели Хартри – Фока

Формула для холодного давления выведена для случая, когда ячейка кристалла может содержать несколько ядер разного сорта. В случае кристаллов, состоящих из одного сорта ядер, формулы (3.27), (3.28) примут вид

$$\begin{aligned} P_{\text{кул}} &= \frac{1}{6|\omega|} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int_{\omega} d\mathbf{r}_2 \times \\ &\times \int_{\omega} d\mathbf{r}_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) (\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^3} = \\ &= \frac{1}{6|\omega|} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int_{\omega} d\mathbf{r}_2 \int_{\omega} d\mathbf{r}_1 f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) \times \\ &\times \left[ \frac{d}{d\lambda} \frac{\lambda}{|\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)|} \right]_{\lambda=1}, \end{aligned} \quad (7.1)$$

где  $\mathbf{R}$  исходит из центра ячейки  $\omega$  и пробегает центры всех остальных ячеек, а функция плотностей имеет вид (см. еще (3.29))

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) &= 2\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) - z\gamma(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_2) - \\ &- z\gamma(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2)\delta(\mathbf{r}_1) + z^2\delta(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (7.2)$$

В этом выражении  $\gamma(x|x) \equiv \gamma(x)$  и  $\Gamma(x'|xx') \equiv \Gamma(x, x')$  суть плотности электронов первого и второго порядков, причем первый член описывает взаимодействие двух электронов, находящихся в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{R} + \mathbf{r}_2$  (т.е. в разных ячейках, поскольку  $\mathbf{R} \neq 0$ ), второй и третий — взаимодействие электронов одной ячейки с ядром другой ячейки, четвертый — взаимодействие ядер ячеек. Функцию (7.2) можно представить в более наглядном виде (см. (3.29)):

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) &= 2\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) - \gamma(\mathbf{r}_1)\gamma(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2) + \\ &+ [\gamma(\mathbf{r}_1) - z\delta(\mathbf{r}_1)][\gamma(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2) - z\delta(\mathbf{r}_2)]. \end{aligned}$$

Здесь второе слагаемое имеет вид произведения  $\gamma(\mathbf{r}_1)\gamma(\mathbf{r}_2)$  и соответствует взаимодействию нейтральных (в среднем) ячеек. Поскольку же распределение электронного заряда ячейки почти сферически симметрично (кристаллы кубической симметрии), то оно фактически очень мало, так как в этом случае вклад дают только высшие мультиполи.

В приближении ХФ координатные одноэлектронная матрица плотности и плотности электронов 1-го и 2-го порядков для кристалла имеют вид

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) &= \sum_j \psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1) \sum_{\alpha(j)} 1_{\alpha(j)} = \gamma^+(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) + \gamma^-(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1), \\ \gamma^{\pm}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) &\equiv \sum_j^{\pm} \psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1), \\ \gamma(\mathbf{r}) &\equiv \sum_j |\psi_j|^2 = \gamma^+(\mathbf{r}) + \gamma^-(\mathbf{r}), \\ 2\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \gamma(\mathbf{r}_1)\gamma(\mathbf{r}_2) &= -|\gamma^+(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1)|^2 - |\gamma^-(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1)|^2. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Кинетическое давление (3.17) в приближении ХФ дается формулой

$$\begin{aligned} P_{\text{кин}} &= \frac{1}{6|\omega|K} \int_{\Sigma(\omega)} dS r_n \left( \frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{2\partial n^2} - \frac{\partial^2}{2\partial n'^2} \right) \times \\ &\times \gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Здесь  $r_n$  — расстояние от центра ячейки  $\omega$  до ее грани, по которой идет интегрирование,  $\partial/\partial n$  — производная по  $\mathbf{r}$  в направлении внешней нормали к грани в ее точке  $\mathbf{r}$ . В формулах (7.3), (7.4) уже фигурируют одноэлектронные функции, получаемые из решения уравнений ХФ в холодном кристалле. Теперь следует сделать несколько замечаний относительно формулы (7.4). Она приводится и в работе [5], правда, в комплексном виде (см. формулу (4) в [5]). Основные (тонкие) моменты ее вывода следующие. В приближении ХФ принятая схема вывода (см. (3.10) в разделе 3 или [5]) дает ( $\hbar = e = m_e = 1$ ):

$$P_{\text{кин}} = \frac{1}{6|\omega|K} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_i \int_{\omega} [\psi_i^*(\mathbf{r})\Delta\psi_i'(\mathbf{r}) - \psi_i'(\mathbf{r})\Delta\psi_i^*(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (7.5)$$

где  $\psi_i(\mathbf{r})$  удовлетворяет условию Блоха (2.2) на границе ячейки  $\omega$ , а  $\psi_i'$  — на границе ячейки  $\omega'$ . Теперь в (7.5) используется формула Грина (3.9):

$$P_{\text{кин}} = \frac{1}{6|\omega|K} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_i \int_{\Sigma(\omega)} dS \left[ \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i'(\mathbf{r})}{\partial n} - \psi_i'(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial n} \right]. \quad (7.6)$$

Здесь полный интеграл по граням поверхности  $\Sigma(\omega)$  ячейки  $\omega$  не равен нулю только потому, что  $\psi_i'$  на этих гранях не удовлетворяет условию Блоха. Поэтому снимать "штрих" у  $\psi_i'$  в (7.6) нельзя: надо сначала функции  $\psi_i'$  и  $\partial\psi_i'/\partial n$  разложить в ряд Тейлора (3.13) в окрестностях граней ячейки  $\omega$ , чтобы создать условия для его снятия. Такое разложение дает

$$\begin{aligned} P_{\text{кин}} &= \frac{1}{6|\omega|K} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \sum_i \int_{\Sigma(\omega)} dS \left\{ \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i'(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{r}_n)}{\partial n} - \right. \\ &- \psi_i'(\mathbf{r} + \varepsilon \mathbf{r}_n) \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial n} - \\ &- \varepsilon r_n \left[ \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \psi_i'(\mathbf{r})}{\partial n^2} - \frac{\partial \psi_i'(\mathbf{r})}{\partial n} \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial n} \right] \Big\}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Здесь вклад по  $\Sigma(\omega)$  от двух первых членов пропадает, поскольку  $\psi_i'$  и  $\partial\psi_i'/\partial n$  теперь фактически берутся на границе ячейки  $\omega'$ , на которой, очевидно, удовлетворяет условию Блоха (2.2) и функция  $\partial\psi_i'/\partial n$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_i'(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)}{\partial n} &= \frac{\partial}{\partial n} [\exp(i\mathbf{k}, \mathbf{R}_n) \psi_i'(\mathbf{r})] = \\ &= \exp(i\mathbf{k}, \mathbf{R}_n) \frac{\partial \psi_i'(\mathbf{r})}{\partial n}. \end{aligned}$$

Тогда остается вклад только от квадратной скобки, где штрихи уже можно отбросить (это, во-первых, не занулит полный интеграл по граням поверхности  $\Sigma(\omega)$ , так как теперь вклады от противоположных граней ячейки будут иметь одинаковый знак: четный порядок производной или четное число множителей нечетного

порядка производных; во-вторых, это внесет ошибку, пропорциональную  $\varepsilon^2$ ) и получить выражение (7.4), если учесть (7.3);  $r_n$  — расстояние от центра ячейки до грани, по которой идет интегрирование. Так как  $\int_{\Sigma(\omega)} r_n dS = 3|\omega|$ , то  $P_{\text{кин}}^{\text{XФ}}$  опять можно рассматривать как усреднение с весом  $r_n$  по поверхности ячейки функции

$$P_{\text{кин}}^{\text{XФ}}(\mathbf{r}) = [P_{\text{кин}}(\mathbf{r})]^{\text{XФ}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial n \partial n'} - \frac{\partial^2}{2\partial n^2} - \frac{\partial^2}{2\partial n'^2} \right) \gamma^{\text{XФ}}(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}.$$

## 8. Методический пример вычисления кинетического давления

В качестве простого примера работы с формулами (3.18), (3.19) здесь имеет смысл привести подробное изложение прямого вычисления кинетического давления для свободного электронного газа, находящегося при температуре  $T$  — электронейтральной смеси ядер (ионов) и электронов, заключенной в термостат объема  $\Omega$ , причем эта система такова, что любой ее электрон не испытывает силового действия со стороны других ее частиц, для чего необходимо, чтобы среднее самосогласованное электромагнитное поле в термостате оказалось равным нулю. Для этого случая в качестве МППП можно взять горячую матрицу (5.8), где нормированные одноэлектронные функции таковы:

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha}(x) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) S_{\alpha}(\sigma) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) S_{\alpha}(\sigma). \quad (8.1)$$

Тогда одноэлектронная матрица примет вид

$$\begin{aligned} \gamma(x'|x) &\equiv \gamma(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \sum_{\alpha} S_{\alpha}^*(\sigma') S_{\alpha}(\sigma) = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

В формулу (3.18) входит бесспиновая МППП, т.е. уже "проинтегрированная" по *всем* спиновым координатам. Ее легко получить из (8.2):

$$\gamma(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] . \quad (8.3)$$

Эта функция действительна, так как  $n_{-\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}$  из-за того, что  $\varepsilon_{-\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \mathbf{k}^2/2$  (в атомной системе единиц). Теперь надо вычислить  $P_{\text{кин}}(\mathbf{r})$  по формуле (3.18). Для этого можно весь объем  $\Omega$  разбить на ячейки  $\omega$  кубической формы с ребром  $b$  и найти величину (3.18) на гранях одной такой ячейки. Пусть центр этого кубика выбран за начало координат  $x, y, z$ . Тогда этот кубик (ячейку Вигнера–Зейтца) аналитически можно задать условиями  $-b/2 \leq x, y, z \leq b/2$  или уравнениями

$$\begin{aligned} |x+y| + |x-y| &\leq b, & |x+z| + |x-z| &\leq b, \\ |y+z| + |y-z| &\leq b. \end{aligned} \quad (8.3a)$$

Ячейка Вигнера–Зейтца (ЯВЗ) в решетке кристалла и первая зона Бриллюэна (ПЗБ) в его обратной решетке строятся единообразно: из произвольного узла решетки

проводятся прямые ко всем его ближайшим соседям, потом проводятся плоскости, перпендикулярные этим линиям и делящие их пополам. Тогда ЯВЗ или ПЗБ соответствует многограннику, образовавшемуся в результате взаимного пересечения этих плоскостей вокруг взятого узла, который, следовательно, оказывается его центром — центром ячейки.

Оператор из (3.18) будет сохранять постоянное направление дифференцирования для каждой грани кубика. Поэтому его можно представить в виде суммы  $\hat{D} \equiv (\hat{D}_x^+ + \hat{D}_x^-) + (\hat{D}_y^+ + \hat{D}_y^-) + (\hat{D}_z^+ + \hat{D}_z^-)$ , и этот оператор действует на экспоненту

$$\exp\{i[k_x(x-x') + k_y(y-y') + k_z(z-z')]\}.$$

Теперь легко получить

$$\begin{aligned} \hat{D}_x^+ \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} &\equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x \partial x'} - \frac{\partial^2}{2\partial x^2} - \frac{\partial^2}{2\partial x'^2} \right) \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} = \\ &= k_x^2 \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} = k_x^2 \end{aligned} \quad (8.4)$$

по правой  $x$ -грани кубика. По его левой  $x$ -грани будет тот же результат:  $\hat{D}_x^- \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} = k_x^2$ , поскольку меняется направление (на противоположное) не только внешней нормали, но и вектора  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  на этой грани, а вектор  $\mathbf{k}$  при этом остается постоянным. Итак, получается  $(\hat{D}_x^+ + \hat{D}_x^-) \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} = 2k_x^2$ . Аналогичный результат будет и по другим граням кубика:

$$\begin{aligned} (\hat{D}_y^+ + \hat{D}_y^-) \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} &= 2k_y^2, \\ (\hat{D}_z^+ + \hat{D}_z^-) \exp\{\dots\} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} &= 2k_z^2. \end{aligned}$$

Тогда формула (3.18), с учетом  $|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}| = b$ ,  $|\omega| = b^3$ , примет такой вид:

$$\begin{aligned} P_{\text{кин}} &= \frac{1}{6b^3} \frac{4b}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \left[ k_x^2 \int_{S_x} dS + k_y^2 \int_{S_y} dS + k_z^2 \int_{S_z} dS \right] = \\ &= \frac{2}{3b^2} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} b^2 [k_x^2 + k_y^2 + k_z^2] = \frac{2}{3} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} k^2. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Теперь здесь можно перейти от суммирования по значениям вектора  $\mathbf{k}$ , которые он принимает в пределах лишь ПЗБ (она в данном случае тоже есть кубик и задается в системе координат  $k_x, k_y, k_z$  условиями типа (8.3a), если ее центр взят за начало координат:  $-\pi/b \leq k_x, k_y, k_z \leq \pi/b$  или уравнениями  $|k_x + k_y| + |k_x - k_y| \leq 2\pi/b$ ,  $|k_x + k_z| + |k_x - k_z| \leq 2\pi/b$ ,  $|k_y + k_z| + |k_y - k_z| \leq 2\pi/b$ ), к интегрированию по его значениям или по значениям энергии  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}}$ , соответствующим этим значениям вектора  $\mathbf{k}$ , с помощью известных соотношений

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \Big|_{\Omega \rightarrow \infty} \Rightarrow \int_{\omega_k} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Rightarrow \int_{\varepsilon_1(\Omega)}^{\varepsilon_2(\Omega)} \rho(\varepsilon, \Omega) d\varepsilon, \quad (8.6a)$$

$$\frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \Big|_{K \rightarrow \infty} \Rightarrow \int_{\omega_k} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_k|} \Rightarrow \int_{\varepsilon_1(K)}^{\varepsilon_2(K)} \rho(\varepsilon, K) d\varepsilon, \quad (8.6b)$$

поскольку  $\Omega = K|\omega_r| = Kb^3$ ;  $|\omega_r \omega_k| = b^3|\omega_k| = (2\pi)^3$ , где  $\omega_k \equiv$  ПЗБ и  $\omega_r$  суть фигуры, а  $|\omega_k|$  и  $|\omega_r|$  — их объемы,  $\rho(\varepsilon)$  — плотность энергетических одноэлектронных состояний или *якобиан* преобразования от переменной

интегрирования  $\mathbf{k}$  к переменной интегрирования  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ,  $K$  — общее число ячеек в таком "кристалле".

Итак, для кинетического давления получается выражение

$$P_{\text{кин}} = \frac{2}{3} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} k^2 = \frac{2}{3} \int_{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_{\mathbf{k}} k^2 = \\ = \frac{2}{3} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \frac{dk_y}{2\pi} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} \frac{dk_z}{2\pi} n_{\mathbf{k}} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (8.7)$$

$n_{\mathbf{k}} \equiv 1/\{\exp[\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)] + 1\}$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2$ ,  $\varepsilon_F = k_F^2/2$ ,  $\beta \equiv 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми, от которой в формуле для  $n_{\mathbf{k}}$  отсчитываются одноэлектронные энергии  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ . Она отделяет занятые сплошным образом одноэлектронные энергетические состояния от свободных сплошным же образом состояний. Существование столь резкой границы возможно только для свободного электронного газа и то лишь при нулевой температуре. Электронный же газ даже с незначительным силовым взаимодействием размывает эту границу. При конечной температуре такое размытие границы будет даже и в случае свободного электронного газа — это температурное размытие границы. В общем же случае это размытие границы имеет двойкий характер — силовой и температурный. В связи с этим полезно помнить соотношение между средней тепловой энергией свободных электронов металла при комнатной температуре ( $T \approx 300^\circ\text{K}$ ) — она порядка  $k_B T \approx 0,03$  эВ, и характерной для металлов энергией  $\varepsilon_F \approx 3-5$  эВ, т.е. их отношение  $\varepsilon_F/(k_B T) > 100$ , и потому в этих условиях у металлов почти нет температурного размытия. При  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_F$ , независимо от значения температуры, получается  $n_{\mathbf{k}} = 1/2$ , т.е.  $\varepsilon_F$  есть тот энергетический одноэлектронный уровень, вероятность заполнения которого не зависит от температуры и всегда равна  $1/2$ . По самому смыслу  $n_{\mathbf{k}}$  имеет место соотношение  $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N_{\text{ср}}$ , т.е.  $\varepsilon_F$  зависит от  $N$  — полного числа свободных электронов металла. Поэтому в тех случаях, когда  $N$  меняется, полезно  $\varepsilon_F(N)$  заменить на более удобный расчетный параметр  $\mu(N, T)$  — химический потенциал электронов, и тогда получится зависимость  $N = N(T, \mu)$ . Вычисление  $\mu$  или его исключение из окончательных формул осуществляется за счет требования  $N_{\text{ср}} \equiv \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N$ , при этом задается величина  $N$ . Химический потенциал при любых  $T$  и заданном  $N$  удовлетворяет условию  $\mu(T, N) \leq \varepsilon_F(T=0, N)$ , причем равенство имеет место только при  $T=0$ . Графически (в плоскости  $\varepsilon, f(\varepsilon)$ ) положение  $\mu$  при данной температуре  $T$  соответствует тому значению  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , т.е.  $\mu = \varepsilon_0$ , при котором  $f(\varepsilon_0) = 1/2$ ; здесь  $f(\varepsilon)$  — фермиевская функция распределения электронов по их энергиям. Смещение начала отсчета  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , т.е. замены вида  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \varepsilon'_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F$  или  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \varepsilon'_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$  позволяют избежать появления малых разностей типа  $\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$  от больших величин  $\varepsilon_{\mathbf{k}'}$  и  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , в отличие от разностей  $\varepsilon'_{\mathbf{k}'} - \varepsilon'_{\mathbf{k}}$ , имеющих порядок самих величин  $\varepsilon'_{\mathbf{k}'}$  и  $\varepsilon'_{\mathbf{k}}$ . При этом, разумеется, сами искомые разности не меняются:  $\varepsilon'_{\mathbf{k}'} - \varepsilon'_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ . Наконец, равенство  $\varepsilon_F^{\pm} = \varepsilon_F$ , имеющее место при равновесии системы электронов со спином (+) и (−) при  $T=0$ , заменяется на  $\mu^+ = \mu^-$  в случае  $T \neq 0$  (условие фазового равновесия однокомпонентной, например, двухфазной системы есть  $T' = T$ ,  $P' = P$ ,  $\mu' = \mu$ ; если же фазы системы *заранее* имеют одинаковые  $T$  и  $P$ , то предыдущие три

условия фазового равновесия системы можно записать в виде одного условия  $\mu'(T, P) = \mu(T, P)$ , которое и было написано выше в виде  $\mu^+ = \mu^-$ . Условие  $\mu'(T, P) = \mu(T, P)$  фактически имеет вид соотношений  $P = P(T)$  или  $T = T(P)$ , которые суть кривые равновесия фаз системы в плоскости  $T, P$  или  $P, T$  соответственно. К сожалению, конкретный вид функций  $\mu'(T, P)$  и  $\mu(T, P)$  обычно неизвестен, и потому извлечение из  $\mu' = \mu$  явного вида кривой  $P = P(T)$  или  $T = T(P)$  становится невозможным. Дифференциальную же форму ( $dP/dT$  или  $dT/dP$ ) кривых  $P = P(T)$  или  $T = T(P)$  легко получить из  $d\mu' = d\mu$  с учетом  $d\mu = -SdT + VdP$ . Это приведет к уравнению Клапейрона–Клаузиуса, которое записывают как  $dP/dT = \lambda/[(V - V')T]$ , где  $\lambda \equiv (S - S')$  — теплота перехода из одной фазы в другую). Однако сами конкретные значения  $\mu$  никак не задают фактическое распределение электронов по их энергетическим уровням, в отличие от  $\varepsilon_F$ . При проведении конкретных расчетов выражение  $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N$  обычно заменяют на  $(1/N) \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = 1/N \equiv n$ , где  $n$  — число свободных электронов, приходящихся на одну ячейку металла, и тогда  $\varepsilon_F$  и  $\mu$  приобретут свою естественную зависимость от концентрации (плотности) свободных электронов в металле:  $\varepsilon_F(T=0, n)$  и  $\mu(T, n)$ .

В формуле (8.7) интегрирование идет по всему объему ПЗБ, поскольку при  $T \neq 0$  любое  $\mathbf{k}$ -состояние внутри ПЗБ может быть занято с вероятностью  $0 \leq n_{\mathbf{k}} \leq 1$ . При  $T=0$  интегрирование по  $\mathbf{k}$  надо проводить до  $k_F$ :  $0 \leq |\mathbf{k}| \leq k_F$ . В случае  $T=0$  выражение (8.7) сильно упрощается (в атомной системе единиц):

$$P_{\text{кин}} = \frac{2}{3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} k^2 = \\ = \frac{2}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{k_F} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} k^2 = \\ = \frac{2}{3} 4\pi \int_0^{k_F} \frac{k^4 dk}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^5}{15\pi^2} = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{кин}}}{\Omega}. \quad (8.8)$$

Так как фермиевский квазиимпульс электрона определен условием [58]  $k_F = (3\pi^2 N/\Omega)^{1/3}$ , где  $N$  — число электронов, то (8.8) примет свой обычный вид [44]:

$$P_{\text{кин}} = \frac{k_F^5}{15\pi^2} = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \left( \frac{N}{\Omega} \right)^{5/3}. \quad (8.9)$$

Наконец, для придания полной законченности этому разделу, представляется необходимым хотя бы кратко остановиться на некоторых аналитических методах практического вычисления функции  $\rho(\varepsilon)$  — числа энергетических одноэлектронных состояний, приходящегося на единицу энергии. Эта функция, помимо ее роли якобиана при переходе от интегрирования по  $\mathbf{k}$  к интегрированию по  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  (см. (8.6)), может оказаться весьма полезной и при исследовании низлежащих возбужденных одночастичных состояний кристалла, которые расположены в области  $\mathbf{k}$ -пространства, прилегающей к поверхности Ферми. В  $\mathbf{k}$ -пространстве эти состояния распределены равномерно, т.е. здесь  $\rho(\mathbf{k}) = \text{const}$ , а в  $\varepsilon$ -пространстве — неравномерно ( $\rho(\varepsilon) \neq \text{const}$ ). Для атомного уровня число этих состояний определяется кратностью его вырождения или, что то же, статистическим весом уровня. В случае s-, p-, d-уровней (наиболее часто встречающихся в приложениях — они соответствуют



значениям  $l = 0, 1, 2$ ) их статистический вес равен  $g = 2, 6, 10$  соответственно. В кристалле эти уровни превращаются в зоны тех же названий и с той же кратностью вырождения для каждого значения  $\mathbf{k}$  в зоне. Число занятых (сплошным образом) состояний, приходящихся на узел решетки, вычисляется по формуле

$$n = \frac{g}{K} \sum_{\mathbf{k}} l_{\mathbf{k}} = g \int_{\omega} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_{\mathbf{k}}|}, \quad 0 \leq |\mathbf{k}| \leq k_F, \quad (8.10)$$

где  $K$  — число ячеек (или узлов) в решетке.

Для вычисления  $\rho(\varepsilon)$ , соответствующей какой-нибудь зоне  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , можно, во-первых, исходить из ее прямого определения [31]

$$\rho(\varepsilon) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \left[ \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \right] = g \frac{d}{d\varepsilon} \int_{\omega} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_{\mathbf{k}}|}, \quad (8.11)$$

которое, однако, обычно используется в другой форме [31]:

$$\rho(\varepsilon) \equiv \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}|} = g \frac{1}{|\omega_{\mathbf{k}}|} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}|}. \quad (8.12)$$

В формуле (8.11) интеграл берется по объему  $\mathbf{k}$ -пространства, ограниченному изоэнергетической поверхностью (ИЭП), соответствующей значению энергии  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , равному  $\varepsilon$ , а в формуле (8.12) интеграл берется по самой этой поверхности ( $\Omega$  — объем кристалла). Интеграл (8.12) всегда берется в пределах лишь одной зоны независимо от того, замкнута или нет эта поверхность.

Иногда к поставленной цели может привести и простое тождество [52]:

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &\equiv \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = g \int_{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_{\mathbf{k}}|} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \\ &= g \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2\pi} \exp(\pm i x \varepsilon) \int_{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_{\mathbf{k}}|} \exp(\mp i x \varepsilon_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (8.13)$$

Наконец, можно прибегнуть и к двухузельной функции Грина кристалла

$$\begin{aligned} G_{jj'}(z) &\equiv \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})]}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \\ &= \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] G_{\mathbf{k}}(z), \end{aligned} \quad (8.14)$$

поскольку при  $j' = j$  (тогда  $G_{jj'}$  переходит в одноузельную  $G_{jj}$ , которая фактически не зависит от номера узла) ее мнимая часть как раз дает  $\rho(\varepsilon)$ . Действительно, можно последовательно записать:

$$\begin{aligned} G_{jj}(z) &\equiv \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \rightarrow G_{jj}(\varepsilon) = \lim_{\varepsilon' \rightarrow +0} \left( \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} \pm i\varepsilon'} \right) = \\ &= \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\text{V.p.}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \mp i\pi \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \\ &= \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\text{V.p.}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \mp i\pi \rho(\varepsilon), \end{aligned} \quad (8.15)$$

т.е. использование функций Грина приводит к формуле (8.13). Все это можно выполнить и с помощью интегри-

рования:

$$\begin{aligned} G_{jj}(z) &\equiv \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \int_{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{d\mathbf{k}}{|\omega_{\mathbf{k}}|} \frac{1}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \int \rho(\varepsilon'') \frac{d\varepsilon''}{z - \varepsilon''} \rightarrow \\ &\rightarrow G_{jj}(\varepsilon) = \lim_{\varepsilon' \rightarrow +0} \left[ \int \rho(\varepsilon'') \frac{d\varepsilon''}{\varepsilon - \varepsilon'' \pm i\varepsilon'} \right] = \\ &= \text{V.p.} \int \rho(\varepsilon'') \frac{d\varepsilon''}{\varepsilon - \varepsilon''} \mp i\pi \int \rho(\varepsilon'') \delta(\varepsilon - \varepsilon'') d\varepsilon'' = \\ &= \text{V.p.} \int \rho(\varepsilon'') \frac{d\varepsilon''}{\varepsilon - \varepsilon''} \mp i\pi \rho(\varepsilon). \end{aligned} \quad (8.16)$$

В (8.15), (8.16) было использовано предельное вычислительное тождество

$$\lim_{\varepsilon' \rightarrow +0} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} \pm i\varepsilon'} \equiv \frac{\text{V.p.}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \mp i\pi \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad (8.17)$$

легко проверяемое непосредственным интегрированием обеих его частей. Практический смысл его только в том, что под знаком интеграла можно левую часть (8.17) заменить его правой частью.

К сожалению, и это относится ко всем трем методам, фактическое вычисление  $\rho(\varepsilon)$  обычно сопряжено с большими математическими и техническими трудностями. Приведем два простых примера вычисления  $\rho(\varepsilon)$ .

а. Свободный электронный газ. Здесь  $g = 2$ , и еще можно взять  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2$ , тогда ИЭП — это сферы  $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$ . В сферической системе координат  $(k, \vartheta, \varphi)$  элемент объема шара радиуса  $k$  есть  $d\Omega = k^2 dk d\varphi$ , а элемент его поверхности  $dS = k^2 d\varphi$ , где  $d\varphi \equiv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  — элемент телесного угла.

По формуле (8.11)

$$\rho(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \left[ \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \right] = \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{d}{d\varepsilon} \frac{k^3}{3} = \frac{\Omega}{\pi^2} (2\varepsilon)^{1/2}.$$

По формуле (8.12) вначале вычисляется модуль градиента  $|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}| = k$  (полярная и азимутальная проекции вектора  $\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}$  равны нулю) и тогда получается

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}|} = \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} k \int d\varphi = \\ &= \frac{g\Omega}{(2\pi)^3} k 4\pi = \frac{\Omega}{\pi^2} (2\varepsilon)^{1/2}. \end{aligned}$$

По формуле (8.13) интеграл оказывается "неберущимся".

б. В последнее время в связи с высокотемпературной сверхпроводимостью широкое распространение получили двумерные, в частности, квадратные решетки с законом дисперсии для свободных электронов в них, например, в виде

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t(\cos k_x + \cos k_y), \quad (8.18)$$

где  $t$  — энергия перехода электрона на ближайший соседний узел решетки. Обычно считается, что полоса (8.18) возникла из s-уровня свободного атома и потому для нее  $t > 0$ , а  $g = 2$ . ПЗБ этой решетки в системе координат  $(k_x, k_y)$  имеет вид квадрата и задается условием  $-\pi \leq k_x, k_y \leq \pi$  (ее уравнение  $|k_x + k_y| + |k_x - k_y| \leq 2\pi$ , если сторона квадрата  $\mathbf{r}$ -решетки равна

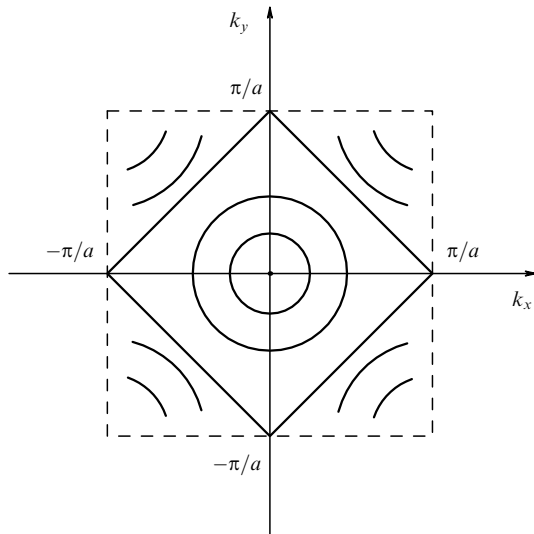


Рис. 1.

единице, см. рис. 1). ПЗБ на рисунке показана штриховыми линиями, а ИЭ линии — сплошными. В этой картине ИЭ линия  $|k_x| + |k_y| = \pi$  (на ней как раз  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$ ) отделяет ИЭ линии с  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \text{const} < 0$  (они расположены внутри области, ограниченной этой линией, и в пределах ПЗБ все оказываются замкнутыми) от ИЭ линий с  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \text{const} > 0$  (они расположены вне граничной линии и в пределах ПЗБ все незамкнуты). ИЭ линия  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \text{const} = C_1$  проходит через заданную точку  $(k_{x0}, k_{y0})$ , если  $\varepsilon_{\mathbf{k}}(k_{x0}, k_{y0}) = C_1$ . Все остальные точки именно этой ИЭ линии находятся путем решения уравнения  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = C_1$  относительно  $k_y$  с заданным  $k_x$  (или наоборот). Площадь квадрата, ограниченного "нулевой" ИЭ линией, равна половине площади ПЗБ, и поэтому она соответствует половинному заполнению зоны ( $n = 1$ ). Модуль градиента  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  для (8.18) имеет вид

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}| = t(\sin^2 k_x + \sin^2 k_y)^{1/2}. \quad (8.19)$$

Для вычисления  $\rho(\varepsilon)$  следует двумерный аналог формулы (8.12) проинтегрировать по какой-нибудь ИЭ линии. Аналитически это проще всего выполнить по "нулевой" ИЭ линии. В формуле (8.12) в рассматриваемом случае интеграл из поверхностного превращается в криволинейный:

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \frac{gS}{(2\pi)^2} \int \frac{dl}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}|} = \frac{gS}{(2\pi)^2 t} \int (\sin^2 k_x + \sin^2 k_y)^{-1/2} dl = \\ &= \frac{gS}{(2\pi)^2 t} \int |\sin k_x|^{-1} dk_x = \\ &= \frac{gS}{(2\pi)^2 t} \left[ 2 \int_0^\pi (\sin k_x)^{-1} dk_x - 2 \int_{-\pi}^0 (\sin k_x)^{-1} dk_x \right]. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Здесь интегрирование функции  $1/|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}|$  идет по линии  $|k_x| + |k_y| = \pi$ , и использована связь  $dl = (dk_x^2 + dk_y^2)^{1/2} = dk_x(1 + dk_y^2/dk_x^2)^{1/2}$ . Видно, что интеграл (8.20) в обычном смысле не существует. Однако он мог бы существовать в смысле главного значения, так как одинаково заштрихованные области на рис. 2, по-видимому, могут компенсировать друг друга. Фактически же это не так, и интеграл (8.20) все же расходится. В самом деле, анали-

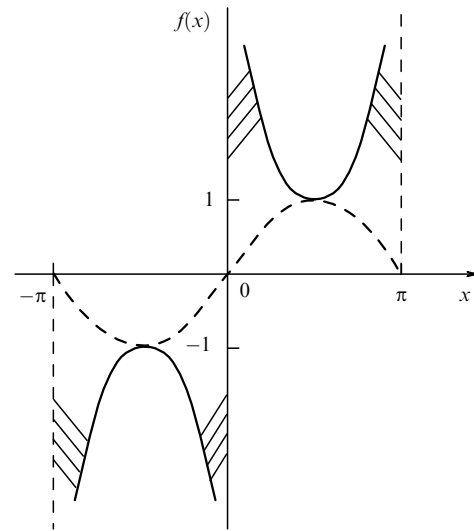


Рис. 2.

тически это выглядит так:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon_1, \varepsilon_2 \rightarrow 0} \left[ 2 \int_{\varepsilon_1}^{\pi - \varepsilon_2} (\sin k_x)^{-1} dk_x - 2 \int_{-\pi + \varepsilon_2}^{-\varepsilon_1} (\sin k_x)^{-1} dk_x \right] = \\ = \lim_{\varepsilon_1, \varepsilon_2 \rightarrow 0} \left( 2 \ln \left| \tan \frac{\pi - \varepsilon_2}{2} \right| - 2 \ln \left| \tan \frac{\varepsilon_1}{2} \right| + \right. \\ \left. + 2 \ln \left| \tan \frac{\pi - \varepsilon_2}{2} \right| - 2 \ln \left| \tan \frac{\varepsilon_1}{2} \right| \right) = \\ = 4 \lim_{\varepsilon_1, \varepsilon_2 \rightarrow 0} \ln \left| \frac{\tan[(\pi - \varepsilon_2)/2]}{\tan(\varepsilon_1/2)} \right| \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Таким образом, плотность одноэлектронных энергетических состояний на изолинии  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$  действительно расходится.

## 9. Термодинамическая теория уравнения состояния вещества

В рамках термодинамики невозможно получить *уравнение* для вычисления термодинамических параметров вещества, и это невозможно сделать даже в случае простейшей термодинамической системы — идеального газа с постоянной теплоемкостью  $(\partial E / \partial T)_V = \text{const}$  (совершенного газа), поскольку термодинамика дает лишь *тождества*, связывающие одни термодинамические параметры рассматриваемой системы с другими. Так, например, термодинамическое тождество

$$dE_x(V, T=0) = -P_x(V, T=0) dV, \quad (9.1)$$

справедливое для любой холодной системы, позволит вычислить, например, ее внутреннюю холодную энергию  $E_x(V)$  (или ее холодное давление  $P_x(V)$ ) лишь в том случае, когда из *нетермодинамических* источников будет известна функция ее холодного давления  $P_x(V)$  (или  $E_x(V)$ ), поскольку тогда тождество (9.1) можно будет проинтегрировать и найти решение для  $E_x(V)$ :

$$E_x(V) = E_x(V_0) - \int_1^2 P_x(V) dV, \quad 1 \equiv V_0, \quad 2 \equiv V \quad (9.2)$$

(давление получается дифференцированием  $E_x(V)$ ). Именно с целью получения информации из нетермодинамических источников и приходится чаще всего привлекать статистическую физику. В итоге термодинамические функции вещества оказываются выраженными через сугубо статистические понятия, например, через двухчастичные функции распределения  $n_2(r)$  [45, 60]:

$$E(V, T) = \frac{3}{2} RT + \frac{V}{2} \int U(r) n_2(r) 4\pi r^2 dr, \quad (9.3)$$

$$VP(V, T) = RT - \frac{V}{6} \int r \frac{\partial U(r)}{\partial r} n_2(r) 4\pi r^2 dr. \quad (9.4)$$

Эти формулы пригодны для описания классических систем (т.е. таких, для которых их кинетическую энергию можно отождествить с кинетической энергией хаотического движения их частиц), если закон двухчастичного взаимодействия их структурных единиц (электронов, атомов, ...) и двухчастичная функция распределения для них известны и могут быть представлены в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (9.5)$$

Итак, для построения термодинамики таких систем достаточно знать лишь  $U(r)$  и  $n_2(r)$ . Однако на деле попытка даже весьма приближенного вычисления  $n_2(r)$  оказывается довольно сложной проблемой даже в этом случае.

Ниже излагается подход, приводящий к чисто термодинамическим дифференциальным, или интегро-дифференциальным (по желанию), уравнениям для давления  $P(V, T)$  и внутренней энергии  $E(V, T)$  изучаемой термодинамической системы, т.е. задача вычисления  $P(V, T)$  и  $E(V, T)$  сведена к решению начальной задачи математической физики (задачи Коши) [59]. Идея этого подхода [43] состоит в превращении тождества

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P(V, T), \quad (9.6)$$

связывающего две термодинамические функции системы — ее внутреннюю энергию и давление, в дифференциальное уравнение для одной из них путем привлечения нетермодинамических источников, таких, которые по своему смыслу допускают извлечение из них фигурирующих в (9.6) частных производных.

а. Одним из таких соотношений, широко используемым в теории УС вещества, может служить чисто феноменологическая связь между тепловым давлением системы и ее тепловой энергией:

$$P_T(V, T) = \Gamma(V) \frac{E_T(V, T)}{V}, \quad (9.7)$$

которую предложили Ми и Грюнайзен [61, 62]. Из этого соотношения можно выразить как производную  $(\partial E_T / \partial V)_T$ , так и производную  $(\partial P_T / \partial T)_V$ , и потом подставить их (поочередно!) в тепловой аналог тождества (9.6) [43]

$$T \left( \frac{\partial P_T}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E_T}{\partial V} \right)_T + P_T(V, T) \quad (9.7a)$$

с целью получения уравнения для  $P_T(V, T)$  или  $E_T(V, T)$  соответственно. Эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln P_T}{\partial \ln T} \right)_V - \frac{1}{\Gamma(V)} \left( \frac{\partial \ln P_T}{\partial \ln V} \right)_{T \neq 0} &= \kappa(V), \\ \left( \frac{\partial \ln E_T}{\partial \ln T} \right)_V - \frac{1}{\Gamma(V)} \left( \frac{\partial \ln E_T}{\partial \ln V} \right)_{T \neq 0} &= 1, \end{aligned} \quad (9.8)$$

где  $\kappa(V) \equiv (\Gamma + \Gamma^2 - d\Gamma/d \ln V)/\Gamma^2$ .

Для однозначного решения этих уравнений необходимо задать  $\Gamma(V)$  и краевые условия  $P_T(V, T_0) \equiv f(V)$  или  $P_T(V_0, T) \equiv \varphi(T)$ , где  $f(V)$  и  $\varphi(T)$  — известные функции (например, взятые из опытных данных или иных соображений). Аналогичные условия нужно задать и при решении уравнения для  $E_T(V, T)$ . Уравнения (9.8) можно записать в виде интегро-дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} P_T(V, T) &= P_T(V, T_0) + \left[ \kappa(V) + \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \ln V} \right] \int_1^2 P_T(V, x) \frac{dx}{x}, \\ E_T(V, T) &= E_T(V, T_0) + \left( 1 + \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \ln V} \right) \int_1^2 E_T(V, x) \frac{dx}{x}, \\ 1 &\equiv T_0, \quad 2 \equiv T. \end{aligned} \quad (9.8a)$$

К найденным  $P_T(V, T)$  и  $E_T(V, T)$  нужно еще добавить их холодные части  $P_x(V)$ ,  $E_x(V)$  для получения полных функций  $P(V, T)$ ,  $E(V, T)$ :

$$\begin{aligned} P(V, T) &= P_x(V, T=0) + P_T(V, T), \\ E(V, T) &= E_x(V, T=0) + E_T(V, T). \end{aligned} \quad (9.9)$$

Здесь надо отметить, что разбиения типа (9.9) имеют вполне четкий смысл только в *плавных* (статических) процессах [59], если для холодных частей использовать связи типа (9.1).

б. В качестве другого нетермодинамического соотношения можно было бы взять теорему вириала [43, 59], но в общем случае она неудобна из-за того, что включает в себя, кроме полной внутренней энергии, отдельно еще и ее кинетическую часть, т.е. ТВ в общем случае имеет вид  $F(P, E, E_{\text{кин}}, V) = 0$ , и именно в этом состоит ее неудобство: из этого соотношения, по-видимому, невозможно выразить *полные* частные производные от  $P(V, T)$  или  $E(V, T)$ , нужные для подстановки в (9.6), и поэтому уравнения придется писать *раздельно* для кинетических и потенциальных частей давления и энергии, а это порождает дополнительные неудобства с заданием краевых условий для них.

в. Все же имеется класс систем — *классические* системы [46], ТВ для которых позволяет получить точные уравнения для их термодинамических функций вместо обычных выражений (9.3) и (9.4) (см. [45], с. 133), требующих знания двухчастичной функции распределения  $n_2(r)$ . Классическими Фейнман называет системы взаимодействующих частиц, кинетическую энергию которых можно записать в виде

$$E_{\text{кин}}(T) = \frac{RT}{\gamma - 1}, \quad (9.10)$$

т.е. она совпадает с кинетической энергией хаотического движения частиц системы и потому имеет вид внутренней энергии некантового идеального газа (но, разумеется, не обязательно одноатомного). Для таких

систем ТВ (3.4а) примет вид

$$3VP = 3RT + \left[ E(T, V) - \frac{RT}{\gamma - 1} \right] \sum_n n. \quad (9.11)$$

Отсюда уже легко находится полная частная изотермическая производная

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{3}{\sum_n n} \left[ P + V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right],$$

нужная для превращения тождества (9.6) в уравнение для давления:

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right)_V - \kappa \left( \frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} \right)_T = 1 + \kappa, \quad \kappa \equiv \frac{3}{\sum_n n}. \quad (9.12)$$

Совершенно аналогично получается и уравнение для внутренней энергии классической системы частиц:

$$T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V - \kappa V \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = E. \quad (9.13)$$

г. Уравнения (9.8) и (9.12), (9.13) можно решать методом характеристик (см. [63], с. 197). В качестве примера будет решено уравнение (9.13), разумеется, в предположении, что задана начальная кривая  $E(V, T_0) \equiv f(V)$  или  $E(V_0, T) \equiv \varphi(T)$ . Пусть для определенности задана линия  $f(V)$ . Тогда, как обычно, сначала вводятся новые переменные, например,  $s$  и  $t$ , и ставится условие, чтобы  $s$  изменялась только вдоль характеристик, а  $t$  — вдоль начальной кривой (в этом случае эту роль будет играть линия  $T = T_0$  в плоскости  $(V, T)$ ). Эти условия действительно выполнимы, поскольку в случае линейных уравнений первого порядка (а уравнения (9.8) и (9.12), (9.13) как раз такие) начальные условия, заданные в некоторой точке оси  $V$ , перемещаются в плоскости  $(V, T)$  вдоль лишь одной линии — характеристики. Уравнения характеристик исходного уравнения (9.13) имеют вид  $dT/ds = T$ ,  $dV/ds = -\kappa V$ , а их решения таковы:  $T(s) = T(s=0) \exp s = T_0 \exp s$ ,  $V(s) = V(s=0) \exp(-\kappa s) = t \exp(-\kappa s)$ . В плоскости  $(V, T)$   $t$ -параметрическое уравнение характеристик имеет вид

$$T = T_0 \left( \frac{V}{t} \right)^{-1/\kappa} \rightarrow t = \left( \frac{T}{T_0} \right)^\kappa V. \quad (9.14)$$

Вдоль характеристик (9.14) для  $E$  получается уравнение  $dE/ds = E$ . Его решение имеет вид

$$E(s; t) = E(s=0; t) \exp s = f(t) \exp s.$$

Поэтому точное решение исходного уравнения (9.13) записывается так:

$$E(V, T) = f(t) \frac{T}{T_0}, \quad (9.15)$$

где параметр  $t$  дается выражением (9.14). Совершенно аналогично решаются и остальные два уравнения.

д. Особое место в адиабатических ( $dE = -P dV$ ) сжатиях занимает вопрос о температуре вещества, достигаемой в этих сжатиях. В случае совершенного газа (СГ) имеются точные теоретические формулы для его температуры.

Плавное (статическое) адиабатическое сжатие СГ:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow T = T_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma-1} = T_0 \sigma^{\gamma-1}. \quad (9.16)$$

Ударное (динамическое) адиабатическое сжатие СГ:

$$T = T_0 P' \frac{\kappa + P'}{\kappa P' + 1}, \quad \kappa = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}, \quad P' \equiv \frac{P}{P_0}. \quad (9.17)$$

В случае же плавного адиабатического сжатия произвольного вещества имеется лишь интегральная формула для температуры [43, 61]

$$T = T_0 \exp \left[ - \int_1^2 \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_V dV \right] = T_0 \exp \left[ - \int_1^2 \left( \frac{\partial P_T}{\partial E_T} \right)_V dV \right],$$

$$1 \equiv V_0, \quad 2 \equiv V, \quad (9.18)$$

и для фактического ее вычисления необходимо иметь давление как функцию объема и энергии  $P = P(V, E)$  в статическом процессе (вдоль адиабаты Пуассона). Только для СГ эта функция известна:

$$E(V, P) = \frac{VP}{\gamma - 1} \rightarrow P = \frac{E}{V}(\gamma - 1), \quad (9.19)$$

где  $(\gamma - 1)$  — коэффициент Грюнайзена для СГ и  $P \equiv P_T$ ,  $E \equiv E_T$ . Тогда изэнтропа (9.18) переходит в (9.16), так как  $(\partial P_T / \partial E_T)_V = (\gamma - 1)/V$ . Если же использовать соотношение (9.7), то можно упростить изэнтропу (9.18):

$$T = T_0 \exp \left[ - \int_1^2 \Gamma(V) \frac{dV}{V} \right], \quad 1 \equiv V_0, \quad 2 \equiv V. \quad (9.20)$$

Представляется важным, что для классических (по [45]) систем комбинация ТВ (9.11) с ударной адиабатой (УА) [61, 62]

$$2(E - E_0) = (P + P_0)(V_0 - V), \quad (9.21)$$

справедливой для любого вещества и в любом его агрегатном состоянии, позволяет чисто аналитически вычислить температуру и ударно сжатой классической системы, если, разумеется, иметь  $P_{уд}$  и  $V_{уд}$ . (Кстати, из ТВ (9.11) можно, в свою очередь, извлечь связь между  $P_x(V)$  и  $E_x(V)$ , достаточную для замыкания соотношения (9.1).) В фейнмановских формулах (9.3), (9.4) в качестве  $E_{кин}$  взята  $E_{кин} = (3/2)RT$ , т.е.  $E_{кин}$  системы из таких структурных единиц, для которых  $\gamma = 5/3$ : это связано (по Фейнману) с тем, что в случае конденсированных классических систем учесть наличие у их структурных единиц внутренних степеней свободы весьма затруднительно. Поэтому он считает эти системы как бы состоящими из частиц инертных газов. Если положить  $\gamma = 5/3$  и взять еще и чисто кулоновский потенциал (тогда надо положить  $\sum_n n = 1$ ), то ТВ (9.11) примет совсем простой вид:

$$6PV = 2E + 3RT. \quad (9.21a)$$

Тогда, комбинируя это соотношение с УА (9.21), можно получить

$$T_{уд} - T_0 = (7V_{уд} - V_0) \frac{P_{уд}}{3R}, \quad (9.22)$$

где данные для  $P_{уд}$  и  $V_{уд}$  должны браться из ударных опытов,  $V_0 = 10^{-6}(\mu/\rho) \text{ м}^3$  — молярный объем вещества,

$\mu$  — молярная масса в г моль<sup>-1</sup> (численно равная молекулярной массе вещества),  $\rho$  — нормальная плотность вещества в г см<sup>-3</sup>,  $R = 8,31$  Дж (моль К)<sup>-1</sup>,  $T_0 = 300$  К, разность  $T_{уд} - T_0$  в градусах.

Для случая ТВ в форме (9.11) можно аналогично получить

$$T_{уд} - T_0 = \left\{ (\gamma - 1) \sum_n \frac{n}{2R} \left[ 3(\gamma - 1) - \sum_n n \right] \right\} \times \left[ \frac{(P_{уд} V_{уд} - P_0 V_0)(6 + \sum_n n)}{\sum_n n} - (P_{уд} V_0 - V_{уд} P_0) \right]. \quad (9.23)$$

## 10. Алгебраический метод вычисления корреляционных функций

Здесь в краткой форме будут изложены основные моменты прямого алгебраического метода вычисления корреляционных функций в квантовой статистической физике [52]. Они состоят в следующем.

1. Предполагается, что для изучаемой системы можно построить базисную систему операторов  $\{\hat{A}_j\}$ , обычно *неполную*, но все же *замкнутую* (неоператорно) относительно операции коммутирования с гамильтонианом системы:

$$[\hat{A}_j, H]_- = \sum_{j'=1}^n K_{jj'} \hat{A}_{j'}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (10.1)$$

Здесь все операторы базиса в общем случае имеют *разный* порядок. Если все операторы одного порядка, то в таком базисе исходная задача полностью *линеаризуется*, и поэтому ее решение будет точным, а данный операторный базис — полным.

2. "Насильственное" замыкание при выбранном неполном наборе операторов достигается за счет подбора значений коэффициентов  $K_{nj'}$  в разложении (10.1) с помощью своеобразного "прокрустово ложа" — операторного тождества Якоби, причем требуется точное его выполнение. В случае двухоператорного базиса тождество Якоби примет такой вид:

$$[\hat{A}_1, [\hat{A}_2, H]_-]_- - [\hat{A}_2, [\hat{A}_1, H]_-]_- - [[\hat{A}_1, \hat{A}_2]_-, H]_- = 0. \quad (10.2)$$

Подставляя сюда разложения соответствующих коммутаторов

$$[\hat{A}_1, H]_- = K_{11} \hat{A}_1 + K_{12} \hat{A}_2$$

и

$$[\hat{A}_2, H]_- = K_{21} \hat{A}_1 + K_{22} \hat{A}_2$$

и значение взаимного коммутатора  $[\hat{A}_1, \hat{A}_2]_-$ , можно найти нужные значения коэффициентов  $K_{2j'}$ . Таким образом, вся приближенность решения исходной задачи "сидит" здесь, в ее  $K$ -матрице и при этом только в ее элементах  $K_{nj'}$ , поскольку *всегда* разложение лишь одного последнего ( $n$ -го) коммутатора не является точным. Разложения же всех предыдущих коммутаторов всегда являются точными по способу их построения.

3. Базис  $\{\hat{A}_j\}$  строится так, что любая корреляционная функция (КФ) изучаемой системы обязательно содержит в себе хотя бы один из этих операторов. Это

обстоятельство вместе с циклической неизменностью значения следа от произведения операторов (а КФ как раз есть такой след) и *точной* формулой "раздевания"

$$\hat{A}_j[\beta] = \sum_{j'=1}^n [\exp(-\beta K)]_{jj'} \hat{A}_{j'}, \quad (10.3)$$

"одетого" базисного оператора

$$\hat{A}_j[\beta] \equiv \exp(\beta H) \hat{A}_j \exp(-\beta H)$$

позволяет сразу получить требуемую замкнутую (так как  $n$  конечно) систему из  $n$  алгебраических уравнений именно относительно искомого КФ:

$$\begin{aligned} \langle \hat{B} \hat{A}_j \rangle &= \langle \hat{A}_j[\beta] \hat{B} \rangle = \sum_{j'=1}^n [\exp(-\beta K)]_{jj'} \langle \hat{A}_{j'} \hat{B} \rangle, \\ j &= 1, 2, 3, \dots, n, \\ \langle \dots \rangle &\equiv \frac{\text{tr}[\exp(-\beta H) \dots]}{\text{tr}[\exp(-\beta H)]}. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Если некоторая КФ включает в себя сразу несколько базисных операторов, то на ее основе можно написать столько же независимых уравнений.

Доказательство формулы (10.3). Пусть имеет место разложение (10.1). Тогда, имея в виду правило умножения матриц ([64], с. 313)

$$(B^p)_{jj'} = \sum_{1,2,\dots,p-1} (B_{j1} B_{12} B_{23} \dots B_{p-1j'}), \quad (10.5)$$

можно получить для  $p$ -кратного коммутатора:

$$[[\dots [\hat{A}_j, H]_-, H]_-, \dots]_-, H]_- = \sum_{j'} (K^p)_{jj'} \hat{A}_{j'}. \quad (10.6)$$

Теперь коммутаторы типа (10.6) подставляются в *точный* ряд [65]:

$$\hat{A}_j[\beta] = \hat{A}_j - \beta [\hat{A}_j, H]_- + \frac{\beta^2}{2!} [[\hat{A}_j, H]_-, H]_- - \dots \quad (10.7)$$

и он сразу сворачивается в экспоненту от матричного аргумента:

$$\begin{aligned} \hat{A}_j[\beta] &= \sum_{j'} \left[ \delta_{jj'} - \beta K_{jj'} + \frac{\beta^2}{2!} (K^2)_{jj'} - \dots \right] \hat{A}_{j'} = \\ &= \sum_{j'} \left( 1 - \beta K + \frac{\beta^2}{2!} K^2 - \dots \right)_{jj'} \hat{A}_{j'} = \\ &= \sum_{j'} [\exp(-\beta K)]_{jj'} \hat{A}_{j'} \equiv \sum_{j'} F_{jj'}(\beta, K) \hat{A}_{j'}. \end{aligned} \quad (10.8)$$

4. В формуле (10.4) — основной формуле метода "одевания — раздевания" — взят случай невременных КФ, которые суть обычные статистические средние величины, характеризующие равновесные состояния системы (в этом случае ее гамильтониан не зависит явно от времени). Случай же наличия временной зависимости у искомого КФ не потребует внесения каких-либо значительных изменений в (10.4), за исключением только преобразования типа  $\beta \rightarrow \beta' = \beta + it$ , поскольку времен-

ная КФ равновесного состояния системы имеет вид:

$$\langle \hat{B}[t_2] \hat{A}_j[t_1] \rangle = \langle \hat{B} \hat{A}_j[t] \rangle = \langle \hat{A}_j[\beta + it] \hat{B} \rangle, \quad t = t_1 - t_2.$$

Временные КФ равновесных состояний системы позволяют, по крайней мере в линейном приближении, изучать и неравновесные процессы в ней (и тогда ее гамильтониан уже будет *явно* зависеть от времени), поскольку все кинетические коэффициенты неравновесных состояний системы можно, согласно теории Кубо [66], в линейном приближении выразить через временные КФ ее равновесных состояний, близких к изучаемым неравновесным состояниям.

Аналитические методы вычисления КФ, не связанные с теорией возмущений (кстати, это, по-видимому, наиболее удовлетворительный с формально-математической точки зрения метод приближенного решения проблемы систем многих взаимодействующих тел), особенно полезны и даже просто незаменимы при рассмотрении таких задач (наиболее важных с физической точки зрения), в которых изучаемые системы испытывают фазовые превращения. В таких случаях обычно нет *единого* малого параметра для всей области изменения физических параметров системы (температура, плотность,...), внутри которой происходит фазовый переход. Поэтому, находясь с одной стороны от предполагаемой точки перехода, невозможно с помощью подхода, основанного на теории возмущений, получить правильное описание самого перехода и состояния системы по другую сторону от него. Именно для целей решения подобных задач, в первую очередь, и разработаны метод функций Грина [67, 68] (дополненный схемой L. Roth [69]), приближение спектральной плотности [70], метод приближенных интегралов движения [71], прямой алгебраический метод [52, 72] и некоторые другие.

## 11. Приложение

1. Макроскопическое (термодинамическое) состояние статистического равновесия системы можно задавать значениями определенной совокупности внешних параметров  $a_x$ , например, значениями объема, давления, температуры. Если рассматривать  $a_x$  как координаты (в обобщенном смысле) системы, то их изменение можно будет приписать действию обобщенных сил  $A_x$ , операторы которых определяются как  $\hat{A}_x \equiv -\partial H / \partial a_x$ . Наблюдаемые значения обобщенных сил  $A_x$ , по определению, суть средние по ансамблю Гиббса их операторов:  $\langle \hat{A}_x \rangle \equiv -\langle \partial H / \partial a_x \rangle$  — наблюдаемое значение обобщенной силы  $A_x$ . Если вспомнить, например, статистическое определение свободной энергии тела (4.7), то из нее можно получить очень важную в приложениях формулу  $-\langle \hat{A}_x \rangle = \partial F / \partial a_x$ , так как прямое дифференцирование (4.7) дает  $\partial F / \partial a_x = \langle \partial H / \partial a_x \rangle$ . Отсюда, например, прямо следует и формула для давления (4.1). Для энергии подобная формула имеет иную структуру:  $\partial E / \partial a_x = \langle \partial H / \partial a_x \rangle - \beta \langle [H \partial H / \partial a_x] \rangle - \langle H \rangle \langle \partial H / \partial a_x \rangle$ . Для случая  $a_x \equiv V$  из предыдущего получается формула

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -\langle \hat{P} \rangle + \beta [\langle H \hat{P} \rangle - \langle H \rangle \langle \hat{P} \rangle] = \beta [\langle H \hat{P} \rangle - EP] - P.$$

При  $\beta \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ ) здесь квадратная скобка исчезает:

$$\langle 0 | H \hat{P} | 0 \rangle - E_0 P_0 = E_0 \langle 0 | \hat{P} | 0 \rangle - E_0 P_0 = 0,$$

поскольку  $H^+ = H$ . Поэтому получается нужный результат для холодного давления:  $\partial E_x / \partial V = -P_x$ .

2. В работе [55] метод схем применялся для выяснения всех возможных типов "штрихованных" сумм, которые можно получить из многократной суммы. Его легко себе уяснить из примеров штриховки дву- и трехкратной сумм:

$$\sum_{12} A_{12} = \sum_1 A_{11} + \sum'_{12} A_{12} \rightarrow \textcircled{1} - \textcircled{2} = \textcircled{1} - \textcircled{1} + (\textcircled{1} \textcircled{2}), \quad (\text{П.1})$$

$$\sum_{123} A_{123} \rightarrow \textcircled{1} - \textcircled{2} - \textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{1} \textcircled{2} + \textcircled{1} \textcircled{3} + \textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3}. \quad (\text{П.2})$$

Здесь  $\sum'$  означает полностью штрихованную сумму — все индексы суммирования принимают только разные значения. Штриховые линии (слева в (П.1) и (П.2)) означают возможное совпадение значений индексов суммирования. Здесь этот метод удобно (в смысле облегчения понимания разложения (5.2)) несколько видоизменить, соединив штриховыми линиями все не соединенные между собой цифры данной схемы, имеющей хотя бы одну сплошную линию. Например, схемный ряд (П.2) трехкратной суммы примет вид:

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} - \textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{1} - \textcircled{2} + \textcircled{1} - \textcircled{2} + \textcircled{1} \textcircled{2} + \textcircled{1} \textcircled{3} + \textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3}. \quad (\text{П.3})$$

Здесь каждая схема со штриховыми линиями (справа в (П.3)) вносит одну лишнюю схему, совпадающую с первой схемой справа в (П.3). Поскольку двухчастичная часть гамильтониана (5.1) содержит четырехкратную сумму, то здесь интерес представляет именно и только схемный ряд (13) из работы [55] для этой суммы. Измененный таким образом, он примет вид

$$\begin{aligned} \textcircled{1} - \textcircled{2} - \textcircled{3} - \textcircled{4} &= \textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{1} - \textcircled{2} + \textcircled{1} - \textcircled{3} + \textcircled{1} - \textcircled{4} + \textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{1} - \textcircled{2} + \textcircled{1} - \textcircled{3} + \textcircled{1} - \textcircled{4} + \\ &+ \textcircled{2} - \textcircled{1} + \textcircled{2} - \textcircled{2} + \textcircled{2} - \textcircled{3} + \textcircled{2} - \textcircled{4} + \textcircled{3} - \textcircled{1} + \textcircled{3} - \textcircled{2} + \textcircled{3} - \textcircled{3} + \textcircled{3} - \textcircled{4} + \\ &+ \textcircled{4} - \textcircled{1} + \textcircled{4} - \textcircled{2} + \textcircled{4} - \textcircled{3} + \textcircled{4} - \textcircled{4} + \textcircled{1} \textcircled{2} + \textcircled{1} \textcircled{3} + \textcircled{1} \textcircled{4} + \textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{2} \textcircled{4} + \textcircled{3} \textcircled{4}. \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

При этом схемы, имеющие по 2 или 3 сплошные линии, вносят лишь одну лишнюю схему — полностью замкнутую сплошными линиями, а имеющие всего одну сплошную линию, вносят три лишние схемы, например:

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} - \textcircled{3} = \textcircled{1} \textcircled{2} + \textcircled{1} \textcircled{3} + \textcircled{2} \textcircled{3} + \textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3}, \quad (\text{П.4a})$$

где справа четыре последние схемы лишние.

Именно на основе (П.4) и написано выражение (5.2) основного текста: во-первых, с помощью этих схем очень просто (из-за их наглядности) написать аналитические выражения для всевозможных штрихованных сумм и, во-вторых, по этим же схемам сразу видны те из штрихованных сумм, которым соответствуют ненулевые члены разложения двухчастичной части (5.1) на всевозможные (нулевые и ненулевые) суммы различной

кратности:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{1234} \langle 43|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = & -6 \sum_1 \langle 11|11 \rangle \hat{b}_1^+ \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \hat{b}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 22|12 \rangle \hat{b}_2^+ \hat{b}_2^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 + \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 11|12 \rangle \hat{b}_1^+ \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

Ненулевые вклады, очевидно, дают лишь схемы 6, 7, 9, 11, 13, 14 и 15 из ряда (П.4). Итак, для исходной четырехкратной суммы получается *точное* разложение на ненулевые суммы различной кратности, именно, двукратные (их две), трехкратные (их четыре) и одну полностью штрихованную четырехкратную:

$$\frac{1}{2} \sum_{1234} \langle 43|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = 6 + 7 + 9 + 11 + 13 + 14 + 15. \quad (\text{П.6})$$

Этим членам соответствуют аналитические выражения:

$$\begin{aligned} 6 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 21|12 \rangle \hat{b}_2^+ \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 21|12 \rangle \hat{n}_1 (\hat{n}_2 - \delta_{12}), \\ 7 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 12|12 \rangle \hat{b}_1^+ \hat{b}_2^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{12} \langle 12|12 \rangle \hat{n}_1 (\delta_{12} - \hat{n}_2), \\ 9 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{124} \langle 41|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{124} \langle 41|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_2 (\hat{n}_1 - \delta_{12}), \\ 11 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{123} \langle 23|12 \rangle \hat{b}_2^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{123} \langle 23|12 \rangle \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 (\hat{n}_2 - \delta_{12}), \\ 13 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{123} \langle 13|12 \rangle \hat{b}_1^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{123} \langle 13|12 \rangle \hat{b}_3^+ \hat{b}_2 (\delta_{12} - \hat{n}_1), \\ 14 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{124} \langle 42|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_2^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2 = \frac{1}{2} \sum_{124} \langle 42|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_1 (\delta_{12} - \hat{n}_2), \\ 15 & \equiv \frac{1}{2} \sum_{1234}' \langle 43|12 \rangle \hat{b}_4^+ \hat{b}_3^+ \hat{b}_1 \hat{b}_2. \end{aligned}$$

Здесь в последней сумме никакие индексы не могут совпадать друг с другом — это полностью штрихованная сумма. Теперь легко видеть (если, разумеется, использовать симметричность двухчастичного потенциала  $\langle ij|j\bar{i} \rangle = \langle j\bar{i}|ij \rangle$  и должным образом переобозначить индексы суммирования), что второй член справа в (5.2) возник от суммы 6 + 7, третий — от суммы 9 + 11 + 13 + 14, последний член — от схемы 15, который будет отброшен, так как там он не дает вклада.

3. При проведении численных расчетов уравнений состояния может оказаться полезным, с точки зрения их внутренней термодинамической согласованности, иметь в виду дифференциальные соотношения, являющиеся следствием полноты дифференциалов различных функций состояния системы. Наиболее важным из всех подобных соотношений является термодинамическое тождество

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P, \quad (\text{П.7})$$

поскольку оно связывает термическое  $P = P(V, T)$  и калорическое  $E = E(V, T)$  УС вещества и выражает

условие полноты

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{П.8})$$

дифференциала свободной энергии системы:

$$dF(V, T) = -S dT - P dV. \quad (\text{П.9})$$

Изотермическая производная энтропии системы по ее объему конкретизируется с помощью дифференциала

$$dS(V, E) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV, \quad (\text{П.10})$$

куда, однако, нужно еще подставить общее явное выражение для  $dE(V, T)$ . Тогда соотношение (П.8) примет свой окончательный вид (П.7). Из соотношения (П.9) можно извлечь еще два условия полноты, если переписать его относительно дифференциалов  $dT$  и  $dV$

$$dT = -\frac{P}{S} dV - \frac{1}{S} dF \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial F} \right)_S = \left( \frac{\partial 1}{\partial V} \right)_F, \quad (\text{П.11})$$

$$dV = -\frac{1}{P} dF - \frac{S}{P} dT \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_F = \left( \frac{\partial S}{\partial F} \right)_T, \quad (\text{П.12})$$

поскольку и  $T$ , и  $V$  также являются функциями состояния системы. Разумеется, из трех условий (П.8), (П.11), (П.12) нужно использовать лишь одно, наиболее удобное в данных конкретных расчетах УС, остальные же два будут тогда автоматически выполнены. Совершенно аналогичная картина имеет место и в отношении потенциала Гиббса и энтропии:

$$d\Phi(P, T) = -S dT + V dP, \quad (\text{П.13})$$

$$dS(P, H) = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP, \quad (\text{П.14})$$

основное соотношение полноты для которых имеет вид

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V - \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T, \quad (\text{П.15})$$

аналогичный соотношению (П.7). Если, как уже отмечалось в разделе 9, воспользоваться представлением  $H(P, T) \equiv H_x(P) + H_T(P, T)$ , то можно получить

$$dH_x(P) = V_x(P) dP, \quad dH_T(P, T) = T dS + V_T(P, T) dP, \quad (\text{П.16})$$

$$T \left( \frac{\partial V_T}{\partial T} \right)_P = V_T - \left( \frac{\partial H_T}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{П.16a})$$

Здесь последнее соотношение вполне аналогично соотношению (9.7a).

Представляется полезным еще напомнить, что в термодинамических частных производных нижние индексы ставятся для явного указания второй независимой переменной, поскольку термодинамические функции будут термодинамическими потенциалами (лишь одного из них достаточно, чтобы вычислить все термодинамические свойства системы) только в определенных независимых переменных, которые можно назвать *собственными*. Так, для внутренней энергии  $E$  таковыми будут  $V, S$ ; для свободной энергии  $F$  —  $V, T$ ; для тепловой функции (энтальпии)  $H$  —  $P, S$ ; для потенциала Гиббса  $\Phi$  —  $P, T$ . Если же термодинамическая функция задана не собствен-

ным набором, например, задана  $E(V, T)$  вместо  $E(V, S)$ , то для вычисления всех термодинамических свойств системы этого будет недостаточно. Но дифференциалы функций состояния системы, разумеется, остаются полными в любых независимых переменных.

Следствием полноты дифференциалов функций состояния является еще одно очень важное соотношение, применимое к системам с двумя степенями свободы. Это соотношение вытекает из дифференциала функции двух независимых переменных, например,  $z = z(x, y)$ :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \quad (\text{П.17})$$

где  $dx$  и  $dy$  — независимые и совершенно произвольные приращения. Если в (П.17) зафиксировать одну из независимых переменных, например,  $x$  или  $y$ , то это соотношение превратится в тривиальное тождество вида  $dA = dA$ . Если, однако, зафиксировать саму функцию  $z(x, y)$ , то (П.17) превратится уже в уравнение относительно  $dx$  и  $dy$ :

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (\text{П.18})$$

Теперь для его удовлетворения необходимо соответствующим образом подбирать значения  $dx$  и  $dy$ , т.е. из независимых они превратились в зависящие друг от друга величины, и поэтому их отношение теперь уже можно рассматривать как соответствующую частную (при  $z = \text{const}$ ) производную одной переменной по другой:  $dx/dy \equiv (\partial x/\partial y)_z$  или  $dy/dx \equiv (\partial y/\partial x)_z$ , хотя в (П.17) эти отношения равны нулю, поскольку там они не зависят друг от друга. Действительно, из (П.17), например, можно получить

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot 1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx} \rightarrow \frac{dy}{dx} = 0$$

и аналогично  $dx/dy = 0$ . Таким образом, соотношение (П.18) фактически можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (\text{П.19})$$

Термодинамические функции, например,  $E = E(V, T)$ ,  $F = F(V, T)$ ,  $H = H(P, T)$ ,  $\Phi = \Phi(P, T)$ ,  $P = P(V, T)$  для любой простой термодинамической системы (т.е. системы с двумя степенями свободы) должны удовлетворять соотношению (П.19).

Любое УС должно еще удовлетворять и условию устойчивости равновесного состояния системы (критерий стабильности равновесного состояния):

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_T \geq 0, \quad (\text{П.20})$$

где знак "=" относится к безразличному равновесию, т.е. случаю, когда состояние меняется, а его равновесность не нарушается ( $P_k$  — термодинамический потенциал,  $x_k$  — соответствующая термодинамическая координата). В частности, если  $P_k \equiv -P$ , а  $x_k \equiv V$ , то должно быть

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0. \quad (\text{П.20a})$$

4. В заключение приложения представляется полезным привести (для наведения быстрых справок) основные данные по совершенному газу — "пробному камню" термодинамики и статистической физики.

Термическое УС для СГ имеет вид [73–75]

$$P_T \Omega = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT, \quad (\text{П.21})$$

где  $m$  — масса газа,  $\Omega$  — его объем,  $\mu$  — молярная масса газа (численно она совпадает с его молекулярной массой и обычно обозначается той же буквой  $\mu$ , но последняя, в отличие от молярной, безразмерна),  $\nu = m/\mu$  — число молей,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Иногда удобно иметь УС в записи через число  $N$  частиц газа:

$$P_T \Omega = \frac{m}{\mu} N_A k_B T = N k_B T \rightarrow P_T = \frac{N}{\Omega} k_B T, \quad (\text{П.22})$$

поскольку

$$N = N_A \nu = \frac{m}{\mu} N_A$$

( $\Omega_{\text{мол}} = \Omega/\nu$ ,  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  — число Авогадро,  $k_B = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж К $^{-1}$ ). В физической литературе УС (и другие соотношения) записывают, как правило, для единицы массы (в физической системе — для одного грамма) газа:

$$P_T V = \frac{RT}{\mu}, \quad P_T(V, T) = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad (\text{П.23})$$

где  $V = 1/\rho$ ,  $\mu V$  — молярный объем газа,  $\rho/\rho_0 = \sigma$  — степень сжатия газа.

Внутренняя энергия СГ зависит, очевидно, только от его температуры:

$$E_T(T) = \frac{RT}{\gamma - 1} \mu, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i + 2}{i} > 1 \rightarrow P_T = (\gamma - 1)\rho E_T, \quad (\text{П.24})$$

где  $i$  — число степеней свободы отдельной молекулы СГ. Здесь выражение для  $E_T$  есть калорическое УС для СГ, а выражение для  $P_T$  — ТВ для СГ. Совершенный газ — единственная термодинамическая система, для которой в теореме вириала входит только ее полная внутренняя энергия; для всех других систем кроме полной энергии отдельно входит еще и кинетическая часть внутренней энергии, т.е. ТВ для СГ имеет вид  $f(E, P, V) = 0$ , а в общем случае ТВ имеет вид  $f(E, E_{\text{кин}}, P, V) = 0$ . Это, очевидно, связано с тем, что у СГ нет потенциальной энергии, а есть только кинетическая.

Наконец, стоит отметить любопытный факт для СГ: его предельное уплотнение, вызываемое одной ударной волной, принимает только дискретные значения. В самом деле, поскольку для СГ  $\gamma \equiv (C_P/C_V) = (i + 2)/i$ , и так как  $i$  может принимать только целые значения  $i = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , то  $\gamma$ , в свою очередь, может принимать значения  $2/0, 3/1, 4/2, 5/3, 6/4, \dots, 1$ . Это ведет к своего рода "квантованию" предельного уплотнения такого газа одной ударной волной:

$$\rho_{\text{пр}} \equiv \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\right) \rho_0 = (1 + i)\rho_0 = \rho_0, 2\rho_0, 3\rho_0, \dots$$



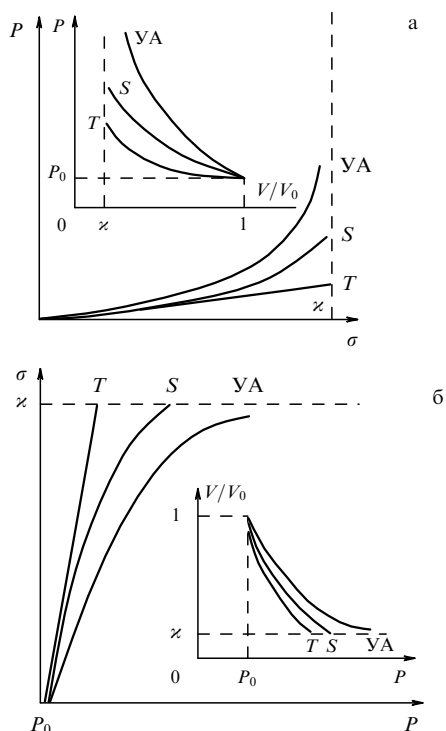


Рис. 3.

Представляется еще полезным иметь перед глазами и графики наиболее важных процессов, совершаемых над СГ: это изотермы ( $T$ ), изэнтропы ( $S$ ) и ударные адиабаты ( $UA$ ). Они показаны в аналитических (независимая переменная  $V$  или  $\rho$ , рис. 3а) и натуральных (независимая переменная  $P$ , рис. 3б) координатах.

В связи с этими графиками (см., например, график функции  $P = P(\sigma)$ ) представляет определенный методический интерес рассмотрение модельного случая ударного сжатия классического СГ, первоначально находившегося при нулевой температуре  $T = 0$ . В этом случае, поскольку  $E_0 = P_0 = 0$ , уравнение ударной адиабаты произвольного тела [61, 62] (см. (9.21)) примет совсем простой вид для СГ:

$$2E_T = (V_0 - V)P_T \rightarrow \frac{2VP_T}{\gamma - 1} = (V_0 - V)P_T \rightarrow \frac{2V}{\gamma - 1} = (V_0 - V) \rightarrow \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \equiv \kappa = \frac{\rho}{\rho_0} \equiv \sigma, \quad (\text{П.25})$$

так как  $P_T$  выпадает из соотношения из-за того, что  $P_T \neq 0$ . Таким образом, линия  $\sigma = \kappa$  в этих условиях как раз и есть  $UA$  этого газа в случае  $T_0 = 0$ . Температура газа на этой линии равна  $T_{уд} = P_{уд}/(A\kappa\rho_0)$ , где  $A \equiv R/\mu$  — газовая постоянная, отнесенная к единице массы газа. Любопытно, что в этих начальных условиях ударная волна любой интенсивности (т.е. любое  $P_{уд}$ ) вызывает предельное сжатие газа (так как  $P_{уд}$  выпадает из уравнения для  $UA$ ), так что при  $T_0 \rightarrow 0$  линии  $T, S = \text{const}$  (см. график функции  $P = P(\sigma)$ ) стремятся совместиться с прямой  $P(\sigma) = 0$ , а  $UA$  газа — с прямой  $\sigma = \kappa$ . Соотношение (П.25) называют термодинамической  $UA$ . Кинематическая же  $UA$  для СГ [59]

$$D^2 - D \frac{(\gamma + 1)u}{2} = \gamma P_0 V_0 \quad (\text{П.26})$$

в этих условиях (т.е. при  $E_0 = P_0 = 0$ ) становится линейной функцией  $u$ :

$$D(u) = \frac{(\gamma + 1)u}{2}. \quad (\text{П.27})$$

Здесь  $D$  — скорость распространения УВ по еще невозмущенному веществу,  $u$  — скорость увлечения вещества ударной волной за ее фронтом. Кстати, этот аналитический результат для СГ, по-видимому, как-то объясняет и линейную зависимость  $D(u) = ku + b$  у твердых тел (для них всегда можно положить  $P_0 = 0$ ), обнаруженную в опытах по их ударному сжатию, которая достаточно хорошо выполняется для многих из них вне окрестности фазовых переходов. Если, однако, в ударно-сжатом веществе происходят ФП (например, сжатие вещества вызывает перестройку его исходных электронных спектров), то зависимость  $D(u)$  становится нелинейной в окрестности ФП: точки ФП, имеющие место при плавных сжатиях, расплываются в целые участки при ударном сжатии (примеры см. в книге [62] и в обзорах Л.В. Альтшулера и его сотрудников [76, 77]).

## Список литературы

1. Гандельман Г М *ЖЭТФ* **43** 131 (1962)
2. Гандельман Г М, Дмитриев Н А, Сарры М Ф *ЖЭТФ* **59** 2016 (1970)
3. Воропинов А И, Гандельман Г М, Подвальный В Г *УФН* **100** 193 (1970)
4. Дмитриев Н А, Житник А К, Сарры М Ф *ЖЭТФ* **69** 234 (1975)
5. Воропинов А И и др. *ФТТ* **19** 3332 (1977)
6. Гандельман Г М и др. *ФММ* **48** 240 (1979)
7. Дмитриев Н А, Сарры М Ф, Чулков Н М *ФТТ* **21** 2835 (1979)
8. Дмитриев Н А, Подвальный В Г *ФММ* **52** 28 (1981)
9. Андрияш А В, Симоненко В А *ВАНТ. Сер. ТПФ* (2) 52 (1984)
10. Боровик Ф Н и др. *ДАН БССР* **31** 884 (1987)
11. Letter R *Phys. Rev.* **99** 1854 (1955)
12. Zink J W *Phys. Rev.* **176** 279 (1968)
13. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **66** 1828 (1974)
14. Калиткин Н Н, в сб. *Математическое моделирование (физико-химические свойства)* (М.: Наука, 1989)
15. McMahan A K *Physica B* **139–140** 31 (1986)
16. Meyer-ter-Vehn J, Zittel W *Phys. Rev. B* **37** 8674 (1988)
17. Кон В, Вашишта П, в сб. *Теория неоднородного электронного газа* (Под ред. С Лундквиста, Н Марча) (М.: Мир, 1987)
18. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
19. Ham F S, Segall B *Phys. Rev.* **124** 1786 (1961)
20. Чернов С В *ТВТ* **26** 264 (1989)
21. Синько В Г *ТВТ* **21** 1041 (1983)
22. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В В *ТВТ* **25** 12 (1987)
23. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В В, в сб. *Математическое моделирование (физико-химические свойства)* (М.: Наука, 1989)
24. Абрикосов А А *ЖЭТФ* **39** 1797 (1960)
25. Каган Ю М, Пушкарёв В В, Холас А *ЖЭТФ* **73** 967 (1977)
26. Godwal B K, Sikka S K, Chidambaram R *Phys. Rev.* **102** 122 (1983)
27. Slater J C *Phys. Rev.* **81** 385 (1951); **82** 538 (1951)
28. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **62** 2082 (1972)
29. Шпатаковская Г В *ТВТ* **23** 42 (1985)
30. Englert B G, Schwinger J *Phys. Rev. A* **32** 47 (1985)
31. Каллуэй Дж *Теория энергетической зонной структуры* (М.: Мир, 1969)
32. Гегузин И И, Леонтьева Л И *ЖЭТФ* **96** 1075 (1989)
33. Зайцев А А *ЖЭТФ* **39** 1258 (1960)
34. Дмитриев Н А *ЖЭТФ* **42** 772 (1962)
35. Feynman R P *Phys. Rev.* **56** 340 (1939)
36. Киржниц Д А *Полевые методы теории многих частиц* (М.: Атомиздат, 1963)
37. Liberman D A *Phys. Rev. B* **3** 2081 (1971)
38. Janak J F *Phys. Rev. B* **9** 3985 (1974)

39. Сарры М Ф *ФТТ* **17** 2455 (1975)
40. Дмитриев Н А, Житник А К, Сарры М Ф *ЖЭТФ* **64** 1398 (1973)
41. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 1965)
42. Sternheimer R *Phys. Rev.* **78** 235 (1950)
43. Сарры М Ф *ВАНТ. Сер. ТПФ* (3) 10 (1992)
44. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
45. Фейнман Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1975)
46. Зубарев Д Н *Неравновесная статистическая термодинамика* (М.: Наука, 1971)
47. Зейтц Ф *Современная теория твердого тела* (М.: ГИТТЛ, 1949)
48. Смирнов В И *Курс высшей математики* Т. 2 (М.: Физматгиз, 1961)
49. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* Т. 2 (М.: Мир, 1979)
50. Сарры М Ф *Изв. вузов. Сер. Физика* (2) 110 (1996)
51. Сарры М Ф *Изв. вузов. Сер. Физика* (7) 80 (1980)
52. Сарры М Ф *УФН* **161** 47 (1991)
53. Тябликов С В *Методы квантовой теории магнетизма* (М.: Наука, 1975)
54. Сарры М Ф *Изв. вузов. Сер. Физика* (3) 154 (1975)
55. Сарры М Ф *ТМФ* **31** 365 (1977)
56. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
57. Сарры М Ф *ЖЭТФ* **77** 1348 (1979)
58. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* Т. 1 (М.: Мир, 1979)
59. Сарры М Ф *ЖТФ* **68** (10) 1 (1998)
60. Кубо Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1967)
61. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
62. Жарков В Н, Калинин В А *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах* (М.: Наука, 1968)
63. Фарлоу С *Уравнения с частными производными* (М.: Мир, 1985)
64. Смирнов В И *Курс высшей математики* Т. 3, Ч. 2 (М.: Наука, 1974)
65. Гольдбергер М, Ватсон К *Теория столкновений* (М.: Мир, 1967)
66. *Термодинамика необратимых процессов* (М.: ИЛ, 1962)
67. Боголюбов Н Н, Тябликов С В *ДАН СССР* **126** 53 (1959)
68. Зубарев Д Н *УФН* **71** 71 (1960)
69. Roth L *Phys. Rev. Lett.* **20** 1431 (1968)
70. Geipel G, Nolting W *Phys. Rev. B* **38** 2608 (1988)
71. Нигматуллин Р Р *Изв. вузов. Сер. Физика* (10) 109 (1977); (5) 37 (1980)
72. Сарры М Ф *ВАНТ. Сер. ТПФ* (1) 13 (1986)
73. Кубо Р *Термодинамика* (М.: Мир, 1970)
74. Тер Хаар Д, Вергеланд Г *Элементарная термодинамика* (М.: Мир, 1968)
75. Кикоин И К, Кикоин А К *Молекулярная физика* (М.: Физматгиз, 1963)
76. Альтшулер Л В *УФН* **85** 197 (1965)
77. Альтшулер Л В, Баканова А А *УФН* **96** 193 (1968)

## Из воспоминаний А.Д. Сахарова о Н.А. Дмитриеве

"Самым молодым был Коля Дмитриев (Николай Александрович), необычайно талантливый, в то время он "с ходу" делал одну за другой блестящие работы, в которых проявлялся его математический талант. Зельдович говорил:

— У Коли, может, единственного среди нас, искра Божия. Можно подумать, что Коля такой тихий, скромный мальчик. Но на самом деле мы все трепещем перед ним, как перед высшим судьей.

Способности Коли проявились очень рано, он был "вундеркиндом". С 15 лет при поддержке Колмогорова посещал университет, сдал все математические экзамены, одновременно с окончанием школы стал работать у Колмогорова по теории вероятностей, — тот считал его работы многообещающими и тут Коля всегда был на должной высоте. Но это были отдельные эпизоды, а в начале Колиной деятельности "красивые" работы образовали некую систему. Объект превратился в фабрику. Чувство долга обязывало Колю стоять у станка, но по своей природе он был не станочником, а мастером-увелиром. Зельдович пытался приобщить Колю к "большой" физике, но из этого ничего не получилось —

Коля не из тех, кто может сидеть на двух стульях. Все последующие годы он делал много больше большинства сотрудников мат. сектора, но все время остается чувство неудовлетворенности от мысли, что он мог бы в другой области сделать не много, а что-то качественно иное, исключительное. Коля всегда интересовался общими вопросами — философскими, социальными, политическими. В его позиции по этим вопросам ярко проявляется абсолютная интеллектуальная честность, острый, парадоксальный ум. Коля был одним из немногих, не обменявших медаль лауреата Сталинской премии на медаль лауреата Государственной премии. Это было выражением стремления к историчности (как у поляков, не переименовавших Дворец Сталина в Варшаве). По убеждениям и постоянной позиции Коля — неконформист, он в равной мере противостоит официальной идеологии и моей позиции. Он единственный с объекта, кто открыто приходил ко мне после появления "Размышлений о прогрессе", потом "О стране и мире" (уже на улице Чкалова) с просьбой дать их почитать и обсудить. Мои взгляды казались ему совершенно неправильными, но спорил он со мной по-деловому"<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Сахаров А.Д. *Атом* (1) 38 (1998) (учредитель — Российский Федеральный ядерный центр — ВНИИЭФ).

## Theoretical calculation of equations of state: Analytical results

M.F. Sarry

Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Scientific-Research Institute of Experimental Physics,  
607190 Sarov, Nizhniy Novgorod Region, Russian Federation  
Tel. (7-83130) 4-59 74. Fax (7-83130) 4-57 72  
E-mail: sarry@vniief.ru

Rigorous, analytical first-principle equation-of-state results derived at the VNIIEF from exact approaches are reviewed in detail.

PACS numbers: **05.30.-d**, **05.70.Ce**, **64.10.+h**, **71.10.w**

Bibliography — 77 references

Received 24 September 1998