

ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ЗОННАЯ КАРТИНА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

П.И. Арсеев

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН

Нетрудно видеть, что

Нетрудно видеть, что комбинации в круглых скобках являются диагональными элементами матриц $\widehat{G}_0^{-1}(p+q)$ и $\widehat{G}_0^{-1}(p)$, стоящих в уравнениях Горькова (см. раздел 8.1). Это позволяет использовать уравнения (69) для дальнейшего упрощения:

$$\begin{aligned}
 Q_{kl}^A(q) q_l - Q_{k0}^A(q) \omega &= \\
 &= 2i \frac{1}{m} \int \left(p_k + \frac{q_k}{2} \right) [G_0^{-+}(p) - G_0^{-+}(p+q)] \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} + \\
 &+ 4i\Delta_0 \frac{1}{m} \int \left(p_k + \frac{q_k}{2} \right) [G_0^R(p+q)(F^+)_0^{-+}(p) + \\
 &+ G_0^{-+}(p+q)(F^+)_0^A(p)] \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} + \\
 &+ 4i\Delta_0 \frac{1}{m} \int \left(p_k + \frac{q_k}{2} \right) [F_0^R(p+q) G_0^{-+}(p) + \\
 &+ F_0^{-+}(p+q) G_0^A(p)] \frac{d^4 p}{(2\pi)^4}. \tag{94}
 \end{aligned}$$

После несложных преобразований первый интеграл в правой части (94) примет вид

$$2i \frac{1}{m} q_k \int G_0^{-+}(p) \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} = -q_k \frac{n}{m}. \tag{95}$$

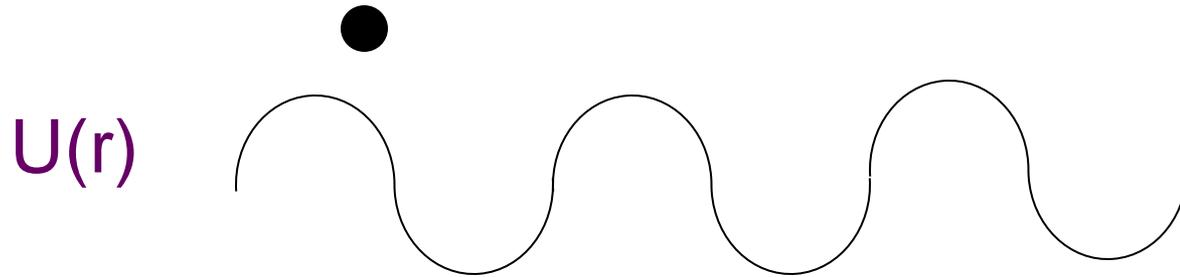
После несложных преобразований

$$\begin{aligned}
 Q_{00}^A(q) &= \int \left\{ \left(1 + \frac{\xi_+ \xi_- - \Delta_0^2}{\varepsilon_+ \varepsilon_-} \right) (n_- - n_+) \times \right. \\
 &\times \frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2} + \left(1 - \frac{\xi_+ \xi_- - \Delta_0^2}{\varepsilon_+ \varepsilon_-} \right) \times \\
 &\left. \times (1 - n_- - n_+) \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)^2} \right\} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \tag{98}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{1k}^A(q) &= -\frac{1}{m} \int p_k \frac{\Delta_0}{2\varepsilon_- \varepsilon_+} \left\{ (n_- - n_+) \frac{(\omega + i\delta)(\varepsilon_+ + \varepsilon_-)}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2} - \right. \\
 &\left. - (1 - n_- - n_+) \frac{(\omega + i\delta)(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)^2} \right\} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \tag{99}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{10}^A(q) &= -\int \frac{\Delta_0}{2\varepsilon_- \varepsilon_+} \left\{ (n_- - n_+) \frac{(\xi_+ + \xi_-)(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2} - \right. \\
 &\left. - (1 - n_- - n_+) \frac{(\xi_+ + \xi_-)(\varepsilon_+ + \varepsilon_-)}{(\omega + i\delta)^2 - (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)^2} \right\} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3},
 \end{aligned}$$

В твердом теле задача о движении одной
частицы в периодическом потенциале -
приближение



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

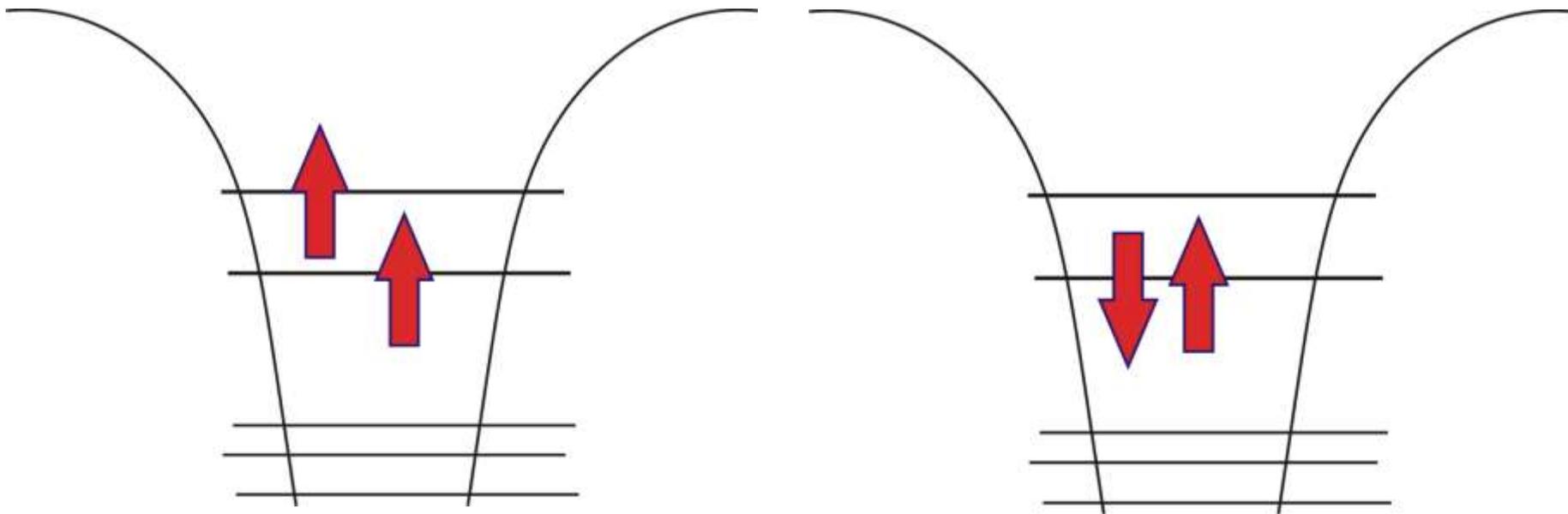
$$\psi_n(r) = u_n(r) e^{ikr}$$

Какой брать потенциал ?

$$U(r) = V_{cryst}(r) + U_{electr}(r)$$

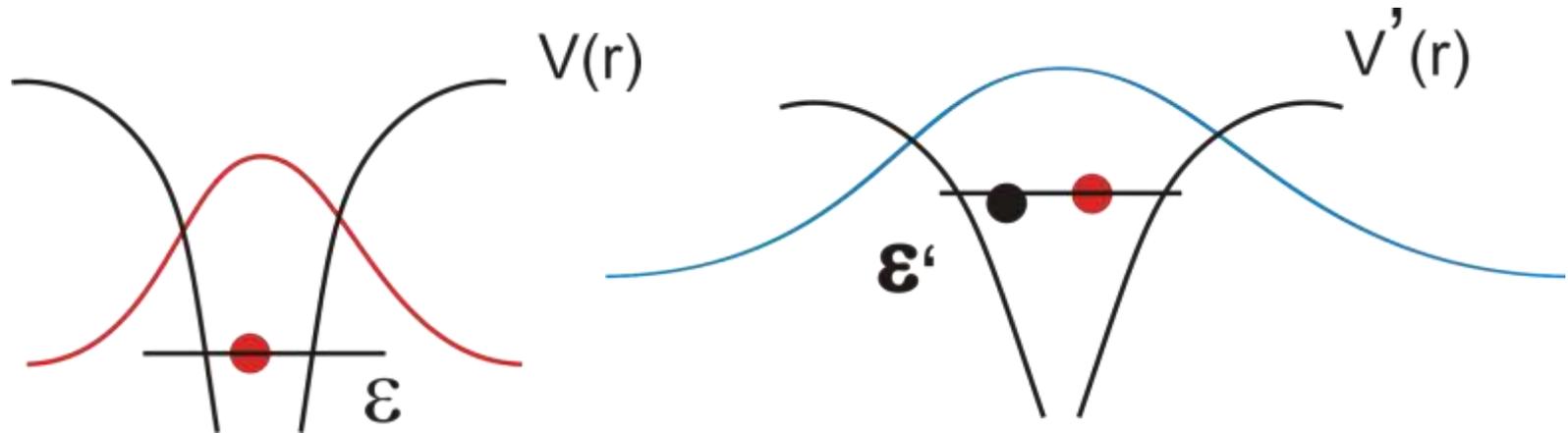
В картину усредненного поля всех остальных электронов не вписывается магнетизм

Описание магнитного состояния отдельных атомов



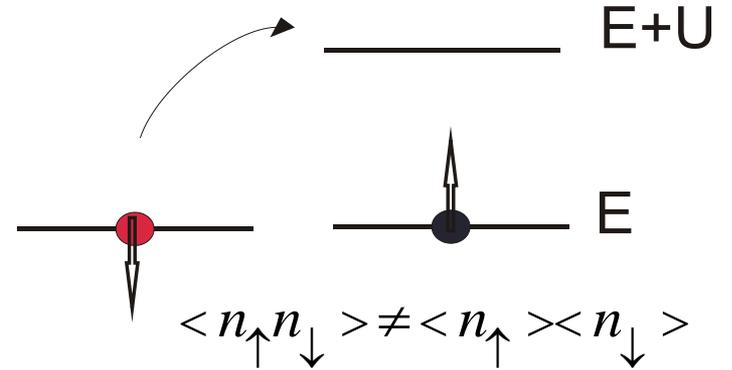
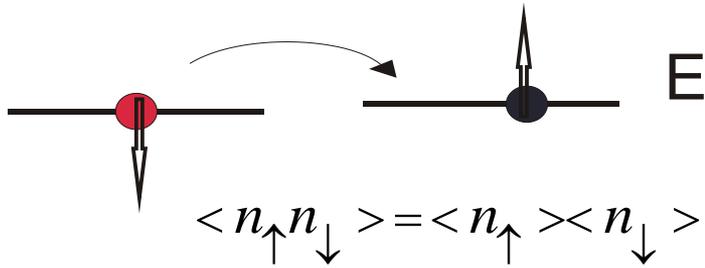
Для атомов в кристаллической решетке приход-уход электронов сильно портит ситуацию

Что брать за электронные состояния на атоме примеси?

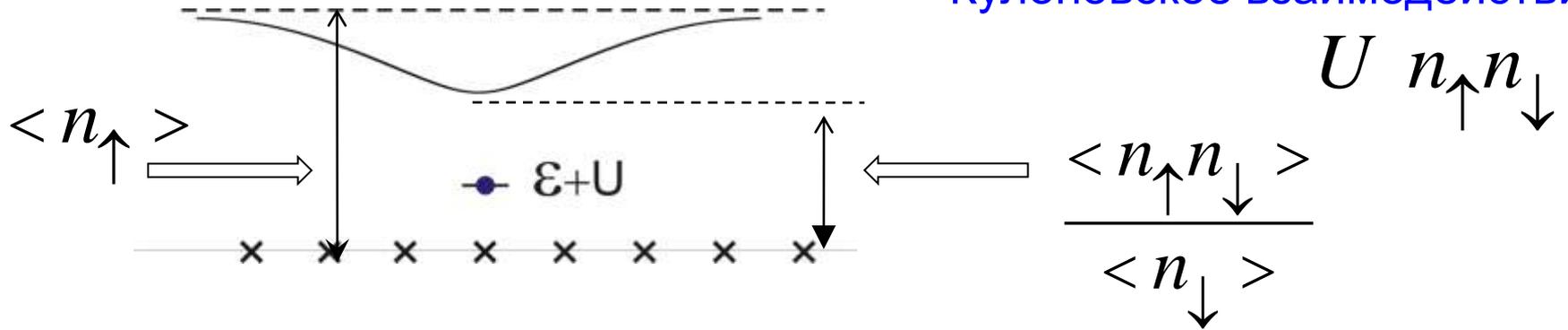


Изменение состояния одного электрона при появлении другого
- корреляция

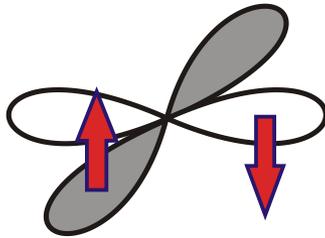
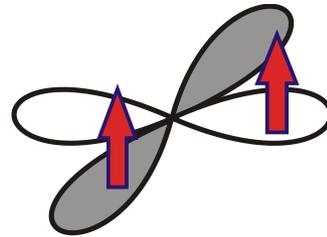
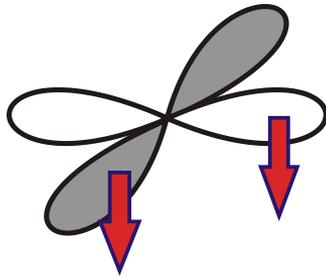
Корреляторы – это хорошо или плохо электронам друг с другом



Кулоновское взаимодействие



Что является характеристикой «магнитности» атома



$$\langle \hat{n}_{x\uparrow} \hat{n}_{y\uparrow} \rangle = \langle \hat{n}_{x\downarrow} \hat{n}_{y\downarrow} \rangle = 1$$

$$\langle \hat{n}_{x\uparrow} \hat{n}_{y\downarrow} \rangle = 0$$

$$\langle n_{x\sigma} \rangle = \langle n_{y\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$$

Корреляторы, а не средние значения электронов разных спинов

Уравнения Хартри-Фока

$$\Psi(r_1 \dots r_N) = \prod_1^N \Psi_{\lambda}(r_i) \quad \frac{\delta [\langle H \rangle - \sum \varepsilon_{\lambda} (\langle \Psi_{\lambda} | \Psi_{\lambda} \rangle - 1)]}{\delta \Psi_{\lambda}(r)} = 0$$

$$\langle \Psi_{\lambda} | \Psi_{\lambda} \rangle = 1$$

$$\sum_{\lambda'} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + V_H^{\lambda}(r) \right) \delta_{\lambda\lambda'} + V_{\lambda\lambda'}(r) \right] \Psi_{\lambda'}(r) = \varepsilon_{\lambda} \Psi_{\lambda}(r)$$

$$V_H^{\lambda}(\vec{r}) = \int \frac{|\Psi_{\lambda}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$e^2 \sum_{\lambda' \neq \lambda, \uparrow\uparrow} \int \frac{\Psi_{\lambda}(r') \Psi_{\lambda'}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' \Psi_{\lambda'}(r) = e^2 \sum_{\lambda' \neq \lambda, \uparrow\uparrow} \int \frac{\Psi_{\lambda'}(r) \Psi_{\lambda'}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_{\lambda}(r') dr'$$

Подход квантовой статистики

$$\langle H \rangle = \text{Sp}\{\rho \hat{H}\}$$

$$\hat{H} = \sum H^0_{\alpha\beta} c_{\alpha}^+ c_{\beta} + \sum V_{\alpha\beta,\gamma\delta} c_{\alpha}^+ c_{\beta}^+ c_{\delta} c_{\gamma}$$

$$H^0_{\alpha\beta} = \int \Psi_{\alpha}^+(r) \left[-\frac{1}{2m} \Delta + V(r) \right] \Psi_{\beta}(r) dr$$

$$\text{Sp}\{\rho c_{\alpha}^+ c_{\beta}\} = \delta_{\alpha\beta} \langle n_{\alpha} \rangle \quad \langle n_{\alpha} n_{\beta} \rangle = \text{Sp}\{\rho c_{\alpha}^+ c_{\alpha} c_{\beta}^+ c_{\beta}\}$$

$$\langle H \rangle = \text{Sp}\{\rho \hat{H}\} = \sum H^0_{\alpha\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle + \sum \langle n_{\alpha} n_{\beta} \rangle [V_{\alpha\beta,\beta\alpha} - V_{\alpha\beta,\alpha\beta}]$$

$$\frac{\delta [\langle H \rangle - \sum \varepsilon_{\alpha} (\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\alpha} \rangle - 1)]}{\delta \Psi_{\alpha}(r)} = 0$$

$$[\mathcal{E}_\alpha - \frac{1}{2m}\Delta + V(r)] \langle \hat{n}_\alpha \rangle \Psi_\alpha(r) =$$

$$\sum_{\beta \neq \alpha} \langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle \int dr_1 |\Psi_\beta(r_1)|^2 U(r_1 - r) \Psi_\alpha(r) + (exch)$$

$$\left[-\frac{1}{2m}\Delta + V(r) + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle}{\langle \hat{n}_\alpha \rangle} U_\beta(r) \right] \Psi_\alpha(r) = \mathcal{E}_\alpha \Psi_\alpha(r)$$

$$U_\beta(r) = \int dr_1 U(r - r_1) |\Psi_\beta(r_1)|^2$$

$$U_{\alpha\beta}(r) = \int dr_1 U(r - r_1) \Psi_{\alpha\sigma}^*(r_1) \Psi_{\beta\sigma}(r_1)$$

$$- \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} \rangle}{\langle \hat{n}_\alpha \rangle} U_{\alpha\beta}(r) \Psi_\beta(r)$$

В среднем поле

Если $\langle \hat{n}_\lambda \hat{n}_{\lambda_1} \rangle = \langle \hat{n}_\lambda \rangle \langle \hat{n}_{\lambda_1} \rangle$

$$\left[-\frac{1}{2m} \Delta + V(r) + \sum_{\lambda_1 \neq \lambda} \langle \hat{n}_{\lambda_1} \rangle U_{\lambda_1}(r) \right] \phi_\lambda(r) = \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(r)$$

Без корреляторов возникает переучет кулоновского отталкивания

Для 3 электронов на 3-х р-орбиталях: $\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{2}$

В уравнениях Хартри кулоновское отталкивание

для данного электрона от $5 \times \langle n_\alpha \rangle = 2,5 e$ электронов

Это бьяда функционала плотности

Эффективный «атомный» гамильтониан

$$U_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta, \alpha\beta} = \int dr dr_1 |\Psi_\alpha(r)|^2 U(r-r_1) |\Psi_\beta(r_1)|^2$$

$$H_{eff} = \sum H_{\alpha\alpha}^0 c_\alpha^+ c_\alpha + \sum U_{\alpha\beta} \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta$$

$$H_{eff} = \sum_\alpha \left[\varepsilon_\alpha - \sum_{\beta \neq \alpha} U_{\alpha\beta} \frac{\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle}{\langle \hat{n}_\alpha \rangle} \right] \hat{n}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta$$

Если для данного электрона влияние остальных учитывать в среднем поле

$$H_{eff} = \varepsilon_\alpha c_\alpha^+ c_\alpha$$

Почему нет в обычном функционале плотности

$$U_{k_1 k_2} \propto \frac{1}{L}$$

После решения модифицированных уравнений
Хартри-Фока имеем обычную задачу об атомах в решетке.

НО

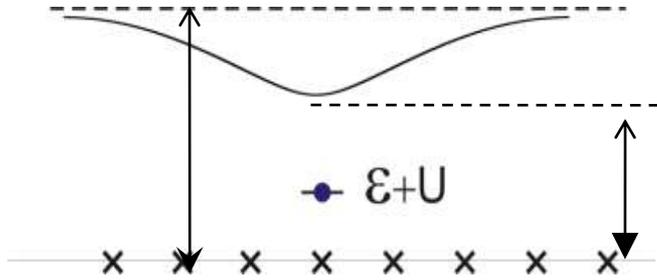
Все параметры зависят от парных корреляторов

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_{k,\alpha} (t_k^\alpha a_k^\dagger c_\alpha + h.c.) \\ + \sum \varepsilon_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha + \frac{1}{2} \sum \tilde{U}_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta$$

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha - \sum_{\beta \neq \alpha} U_{\alpha\beta} \frac{\langle \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta \rangle}{\langle \hat{n}_\alpha \rangle} \quad \text{-- электронные уровни}$$

Средние числа и корреляторы

$$(1 - \langle n_\beta \rangle) n_\alpha^0 + \langle n_\beta \rangle n_\alpha^1 = \langle n_\alpha \rangle$$



$$\langle n_\alpha \rangle = \langle n_\beta \rangle = \frac{n_\alpha^0}{1 + n_\alpha^0 - n_\alpha^1}$$

$$\langle n_\beta n_\alpha \rangle = \frac{n_\alpha^0 n_\alpha^1}{1 + n_\alpha^0 - n_\alpha^1}$$

$$n_\alpha^{(0,1)} = \int d\omega \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{00}^{(0,1)}(\omega) \} n_F(\omega)$$

$$\langle n_\beta n_\alpha \rangle = \langle n_\beta \rangle n_\alpha^1$$

$$\begin{array}{c} \text{-----} \\ \mathbf{E}_F \end{array} \quad \mathbf{E} + \mathbf{U}_{\alpha\beta}$$

$$\text{-----} \quad \mathbf{E}_{\alpha,\beta}$$

$$n_\alpha^0 = 1 \quad n_\alpha^1 = 0$$

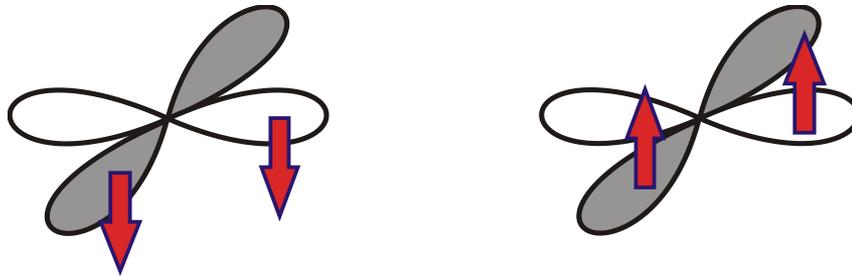
$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{2} \quad \langle n_\beta n_\alpha \rangle = 0$$

Магнитная восприимчивость

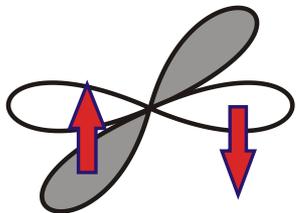
$$\chi \propto \langle S_z S_z \rangle \propto \sum_{\alpha, \beta} \langle (\hat{n}_{\alpha\uparrow} - \hat{n}_{\alpha\downarrow})(\hat{n}_{\beta\uparrow} - \hat{n}_{\beta\downarrow}) \rangle =$$

$$\sum_{\alpha, \beta} [\langle \hat{n}_{\alpha\uparrow} \hat{n}_{\beta\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{\alpha\downarrow} \hat{n}_{\beta\downarrow} \rangle - \langle \hat{n}_{\alpha\uparrow} \hat{n}_{\beta\downarrow} \rangle - \langle \hat{n}_{\alpha\downarrow} \hat{n}_{\beta\uparrow} \rangle]$$

Величина корреляторов служит мерой «магнитности» атомов



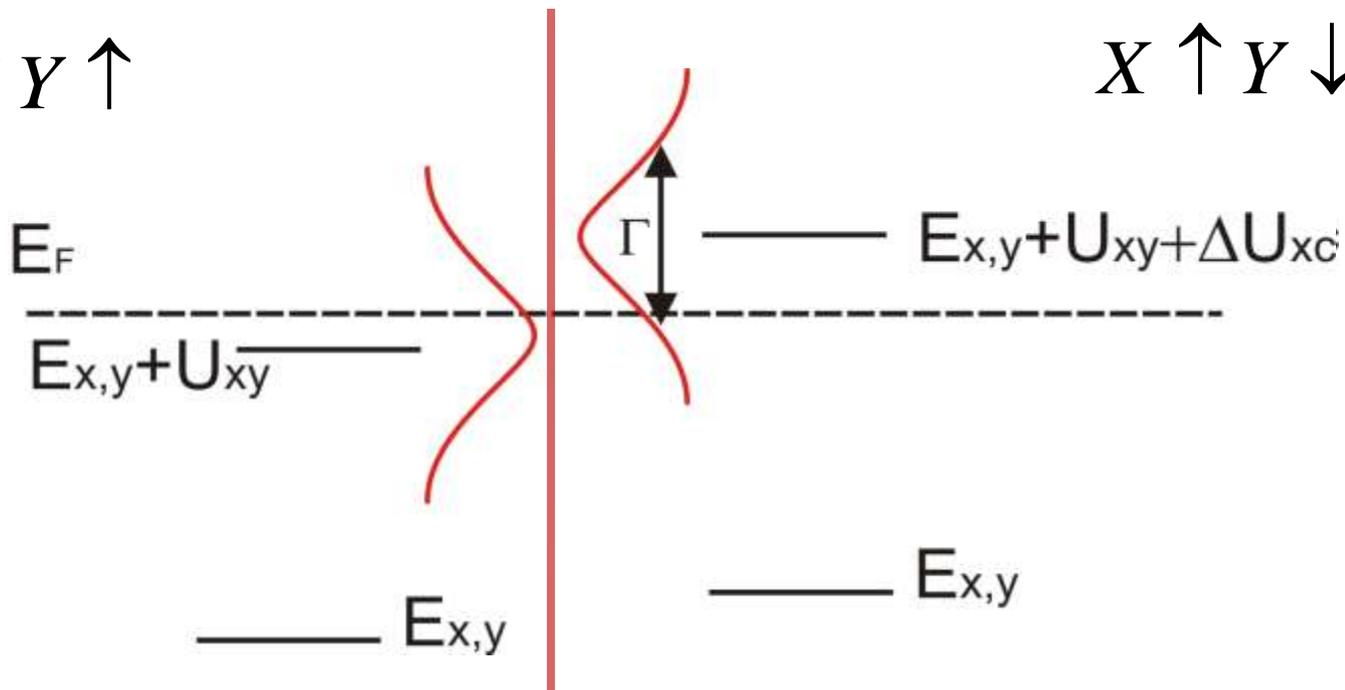
Уровни энергии и U зависят от корреляторов



$$\Delta U_{exc} = U_{xy}^{\uparrow\downarrow} - U_{xy}^{\uparrow\uparrow}$$

$X \uparrow Y \uparrow$

$X \uparrow Y \downarrow$



$$\varepsilon_{x\uparrow} = \varepsilon_x + U_{x\uparrow y\downarrow} \left[\langle n_{y\downarrow} \rangle - \frac{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \hat{n}_{y\downarrow} \rangle}{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \rangle} \right] + U_{x\uparrow x\downarrow} \left[\langle n_{x\downarrow} \rangle - \frac{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \hat{n}_{x\downarrow} \rangle}{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \rangle} \right] + U_{x\uparrow y\uparrow} \frac{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \hat{n}_{y\uparrow} \rangle}{\langle \hat{n}_{x\uparrow} \rangle}$$

Все разыгрывается между $E+U$ и $E+U+\Delta U_{exc}$

Заключоводы

В случае магнитных атомов в решетке степень его «магнитности» и возможные изменения его состояния определяются парными корреляторами чисел заполнения

Корреляторы определяются (пусть приближенно) и с учетом зонного движения электронов

Появление асимметрии средних чисел заполнения для электронов со спином вверх и вниз описывает только появление дальнего магнитного порядка

Замечание про функции Ванье

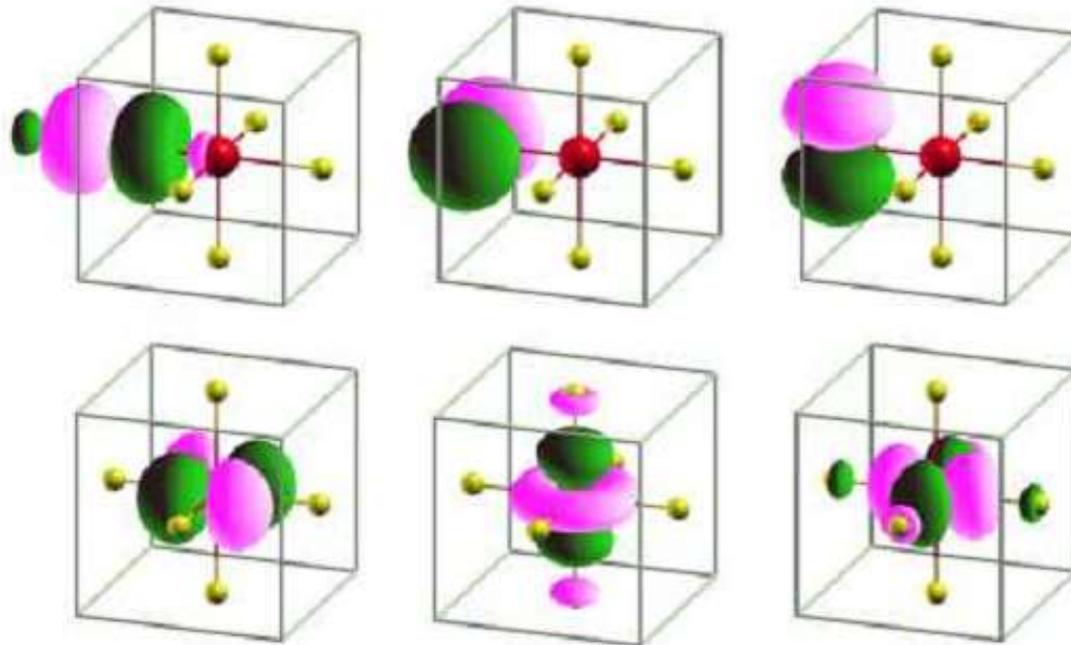


FIG. 7: (Color online) Distinct WFs for SrVO_3 obtained from the MLWF construction using the MBPP code. First row: $O(p_x)$, $O(p_y)$ and $O(p_z)$ for a chosen oxygen site. Second row: $V(t_{2g}, xy)$ as well as $V(e_g, 3z^2 - r^2)$ and $V(e_g, x^2 - y^2)$. The contour value for each of the MLWFs was chosen as $0.05 \text{ (a.u.)}^{-3/2}$.

Dynamical mean-field theory using Wannier functions:
a flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials

F. Lechermann,^{1,2} A. Georges,¹ A. Poteryaev,¹ S. Biermann,¹ M. Posternak,³ A. Yamasaki,⁴ and O.K. Andersen⁴

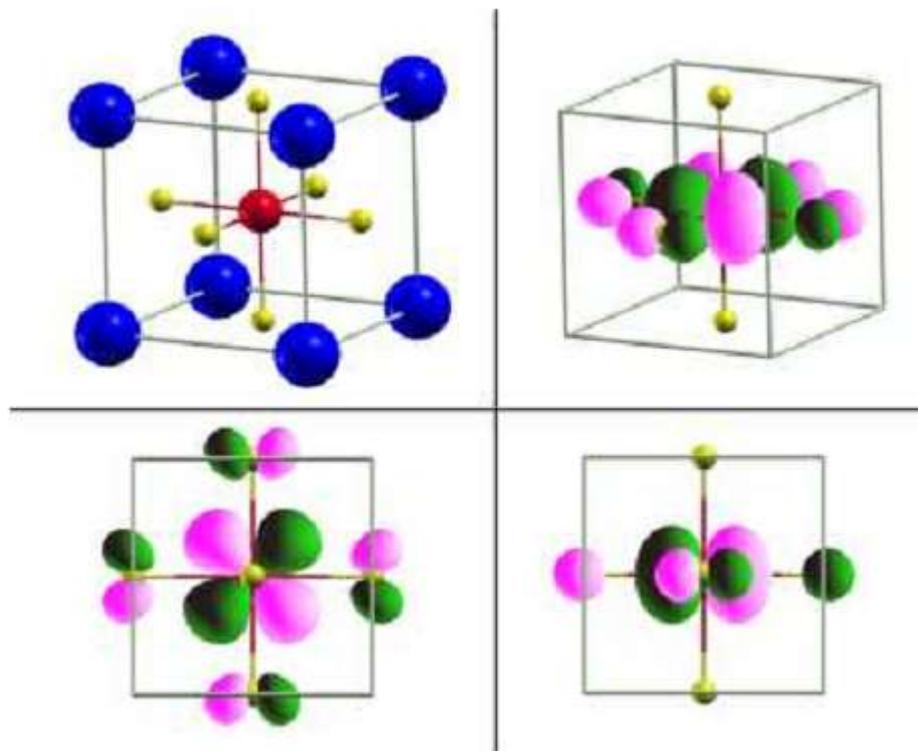


FIG. 4: (Color online) t_{2g} -like MLWF w_{xy} for SrVO_3 derived from the MBPP code. First row: SrVO_3 structure with Sr (large blue/dark), V (red/gray) and O (small yellow/light gray) and perspective view on w_{xy} . Second row: w_{xy} viewed along the c axis and along a axis. The contour value $w_{xy}^{(0)}$ was chosen as $0.05 \text{ (a.u.)}^{-3/2}$.