

Влияние сильных межузельных корреляций на смешивание зонных и локализованных состояний периодической модели Андерсона

В. В. Вальков^{1)*}, М. М. Коровушкин⁺

⁺Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

^{*}Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2007 г.

В пределе малой концентрации зонных носителей показано, что учет сильного межузельного взаимодействия электронов в рамках периодической модели Андерсона приводит к двум качественно новым особенностям ее энергетической структуры. Первая особенность связана с индуцированием дополнительного квазилокализованного уровня, существенно меняющего структуру плотности электронных состояний. Вторая особенность заключается в сильной ренормировке эффективной константы гибридизации с затравочным локализованным уровнем.

PACS: 71.10.-w, 71.27.+a

1. При исследовании свойств сильно коррелированных (СК) систем в рамках периодической модели Андерсона (РАМ) [1] считается, что источником корреляций является хаббардовское отталкивание двух электронов, находящихся на одном узле и обладающих противоположными проекциями спиновых моментов. При этом кулоновское взаимодействие между двумя группами электронов не учитывается. Между тем, во многих случаях характерная энергия кулоновского взаимодействия электронов, принадлежащих соседним узлам, может несущественно отличаться от хаббардовской энергии. Для таких систем можно ожидать, что учет межузельных корреляций (МК) при расчете электронной структуры может оказаться столь же существенным, что и учет одноузельных взаимодействий. Ранее важная роль МК отмечалась, например, при исследовании явления промежуточной валентности [2], а также при построении эффективного гамильтониана для оксидов меди [3]. Недавно было обращено внимание на то, что эффекты МК, приводящие к зарядовым флуктуациям, могут индуцировать куперовское спаривание [4].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния МК на электронную структуру РАМ с включенным кулоновским взаимодействием между двумя группами электронов. Предполагается, что f -электроны локализованы, а d -электроны коллективизированы и в представлении Ванье описываются посредством перескоков по узлам, принадлежащим другой подрешетке.

Для адекватного учета МК использовано приближение, выходящее за рамки приближения Хартри-Фока. В основе подхода лежит предположение о малости концентрации коллективизированных электронов. В этом случае реализуются условия применимости газового приближения и становится возможным проследить за ренормировками энергетической структуры РАМ, индуцированными МК.

2. Для рассмотрения динамики электронов в кристаллической решетке редкоземельных соединений (рис.1) запишем гамильтониан РАМ,

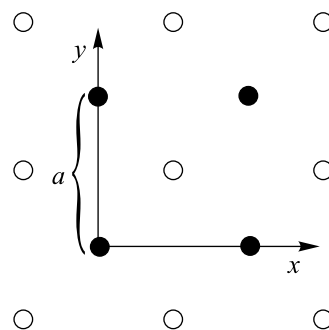


Рис.1. Кристаллическая решетка редкоземельного интерметаллида

учитывающий две сильно коррелированные подсистемы f - и d -электронов, а также кулоновское взаимодействие между ними. Учет одноузельных корреляций осуществляется посредством перехода к атомному представлению. При этом гамильтониан в пределе СК ($U \rightarrow \infty$) может быть записан в виде

¹⁾e-mail: vvv@iph.krasn.ru

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{m\sigma} E_0 Z_m^{\sigma\sigma} + \sum_{n\sigma} \varepsilon_d X_n^{\sigma\sigma} + \\ & + V \sum_{mn\sigma} (Z_m^{\sigma 0} X_n^{0\sigma} + X_n^{\sigma 0} Z_m^{0\sigma}) + \\ & + t \sum_{nn'\sigma} X_n^{\sigma 0} X_{n'}^{0\sigma} + U_{fd} \sum_{mn} \hat{n}_m^f \hat{n}_n^d. \end{aligned} \quad (1)$$

Операторы Хаббарда [5] Z_m^{pq} и X_n^{pq} отвечают переходам между одноатомными состояниями двух групп электронов; первое и второе слагаемые гамильтониана описывают однозельные энергии электронных подсистем, третье слагаемое отражает гибридизацию f - и d -состояний, четвертое – описывает перескоки электронов в коллективизированной подсистеме, пятое – отражает МК двух подсистем.

В условиях, когда в расчете на одну ячейку рассматриваемой решетки $n_f \simeq 1$, а число $n_d \ll 1$, можно пренебречь взаимодействием между электронами в коллективизированных состояниях. Действительно, характерная энергия этого взаимодействия $\sim U_{dd} n_d^2$ квадратична по параметру малости n_d , тогда как взаимодействие между двумя подсистемами $\sim U_{fd} n_f n_d \simeq U_{fd} \cdot n_d$ линейно по n_d . Таким образом, задача об энергетическом спектре в случае малого числа электронов проводимости в системе содержит газовый параметр $n_d \ll 1$. Использование этого параметра малости и лежит в основе возможности корректного описания МК.

3. Для вычисления энергетического спектра системы воспользуемся методом двухвременных температурных функций Грина [6], построенных на операторах Хаббарда [7, 8]. Точные уравнения движения для расширенного набора гриновских функций записываются в виде

$$\begin{aligned} (\omega - E_0) \langle \langle Z_m^{0\sigma} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega = & \delta_{mm'} \langle \langle Z_m^{00} + Z_m^{\sigma\sigma} \rangle \rangle + \\ & + V \sum_n \left(\langle \langle (Z_m^{00} + Z_m^{\sigma\sigma}) X_n^{0\sigma} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega + \right. \\ & \left. + \langle \langle Z_m^{\bar{\sigma}\sigma} X_n^{0\bar{\sigma}} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega \right) + U_{fd} \sum_n \langle \langle Z_m^{0\sigma} \hat{n}_n^d | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (\omega - E_0 - U_{fd}) \langle \langle Z_m^{0\sigma} \hat{n}_n^d | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega = & \delta_{mm'} \langle \langle (Z_m^{00} + Z_m^{\sigma\sigma}) \hat{n}_n^d \rangle \rangle + \\ & + V \sum_{\sigma_1} \langle \langle Z_m^{\sigma_1\sigma} X_n^{0\sigma_1} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega + \\ & + V \sum_{m_1 \neq m} \sum_{\sigma_1} \left(\langle \langle Z_m^{0\sigma} X_n^{\sigma_1 0} Z_{m_1}^{0\sigma_1} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega - \right. \\ & \left. - \langle \langle Z_m^{0\sigma} Z_{m_1}^{\sigma_1 0} X_n^{0\sigma_1} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega \right) + \\ & + t \sum_{n'} \sum_{\sigma_1} \left(\langle \langle Z_m^{0\sigma} X_n^{\sigma_1 0} X_{n'}^{0\sigma_1} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega - \right. \\ & \left. - \langle \langle Z_m^{0\sigma} X_{n'}^{\sigma_1 0} X_n^{0\sigma_1} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega \right), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & (\omega - \varepsilon_d) \langle \langle X_n^{0\sigma} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega = \\ = & V \sum_m \left(\langle \langle (X_n^{00} + X_n^{\sigma\sigma}) Z_m^{0\sigma} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega + \right. \\ & \left. + \langle \langle X_n^{\bar{\sigma}\sigma} Z_m^{0\bar{\sigma}} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega \right) + \\ & + t \sum_{n'} \left(\langle \langle (X_n^{00} + X_n^{\sigma\sigma}) X_{n'}^{0\sigma} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega + \right. \\ & \left. + \langle \langle X_n^{\bar{\sigma}\sigma} X_{n'}^{0\bar{\sigma}} | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega \right) + \\ & + U_{fd} \sum_m \langle \langle X_n^{0\sigma} \hat{n}_m^f | Z_{m'}^{0\sigma} \rangle \rangle_\omega. \end{aligned} \quad (4)$$

В полученную систему уравнений входят высшие функции Грина, в которых левый оператор представляет собой произведение разнозельных операторов. При этом энергетические множители, стоящие перед такими функциями, в случае, когда $U_{fd} \gg V, t$, существенно различны. Тогда, обобщая идею Хаббарда [9], введенную для учета однозельных корреляций на случай МК, получим, что в функциях Грина, перед которыми не стоит большой энергетический параметр U_{fd} , можно сделать обычное расцепление по типу приближения Хартри – Фока. В то же время, многозельные функции Грина, входящие в уравнения с большим энергетическим множителем, должны учитываться точно, и для них необходимо писать соответствующие уравнения движения. Число таких новых уравнений в нашем случае существенно сокращается, благодаря использованию газового приближения. Практически это отражается в том, что пренебрегается всеми многозельными функциями Грина, описывающими более чем один коллективный электрон в ближайшей окрестности редкоземельного иона.

В линейном приближении можно пренебречь процессами переворота спина и ограничиться пространственно-однородными решениями. Простейшее приближение позволяет также не учитывать кинетические корреляторы $\langle Z_m^{\sigma 0} X_n^{0\sigma} \rangle$ и $\langle X_n^{\sigma 0} X_{n'}^{0\sigma} \rangle$. Тогда замкнутая система уравнений для нахождения гриновских функций в квазиимпульсном представлении после ряда простых преобразований может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} (\omega - E_0) \langle \langle Z_{\mathbf{k}\sigma} | Z_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle \rangle = & \tilde{N}_f(\omega) + V_{\mathbf{k}} A(\omega) \langle \langle X_{\mathbf{k}\sigma} | Z_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle \rangle, \\ (\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \langle X_{\mathbf{k}\sigma} | Z_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle \rangle = & V_{\mathbf{k}} N_d \langle \langle Z_{\mathbf{k}\sigma} | Z_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned}\tilde{N}_f(\omega) &= N_f \left(1 + \frac{4U_{fd} n_d}{(\omega - E_0 - U_{fd})} \right), \quad N_f = 1 - \frac{n_f}{2}, \\ A(\omega) &= 1 - \frac{n_f}{2} + \frac{n_f}{2} \frac{U_{fd}}{(\omega - E_0 - U_{fd})}, \quad N_d = 1 - \frac{n_d}{2}, \\ \varepsilon_{\mathbf{k}} &= \tilde{\varepsilon}_d + t_{\mathbf{k}} N_d, \quad V_{\mathbf{k}} = 4V \cos\left(\frac{k_x \mathbf{a}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y \mathbf{a}}{2}\right), \\ \tilde{\varepsilon}_d &= \varepsilon_d + 4U_{fd}, \quad t_{\mathbf{k}} = 2t(\cos(k_x \mathbf{a}) + \cos(k_y \mathbf{a})).\end{aligned}$$

Полученная система уравнений (5) содержит ряд особенностей. Во-первых, коэффициенты, стоящие перед искомыми функциями Грина, приобретают зависимость от частоты. Это индуцирует ренормировки, зависящие как от общего числа электронов в системе, так и от значений той энергетической области, в которой реализуются рассматриваемые фермиевские возбуждения. В частности, в окрестности нижнего полюса $E \simeq E_0$ при $U_{fd} \neq 0$ гибридизация между двумя электронными подсистемами подавляется, как только $n_f \rightarrow 1$. Математически это отражается посредством ренормировки гибридизационного взаимодействия по сценарию $V \rightarrow \tilde{V} = V(1 - n_f)$. Иначе говоря, нижняя энергетическая зона, соответствующая локализованным электронным состояниям, при $n_f \rightarrow 1$ становится бездисперсной, что может приводить к существенному возрастанию эффективной массы фермионов.

Во-вторых, коллективная электронная зона испытывает смещение, определяемое величиной $4U_{fd}$. Физическая причина этого факта очевидна: появившийся на узле решетки один зонный электрон взаимодействует с четырьмя находящимися на соседних узлах локализованными электронами.

Из системы уравнений (5) следует, что спектр фермиевских возбуждений определяется решениями кубического уравнения

$$E^3 - mE^2 + pE + q = 0, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned}m &= \varepsilon_{\mathbf{k}} + 2E_0 + U_{fd}, \\ p &= \varepsilon_{\mathbf{k}}(2E_0 + U_{fd}) + E_0(E_0 + U_{fd}) - N_f N_d V_{\mathbf{k}}^2, \\ q &= (E_0 + U_{fd})(N_f N_d V_{\mathbf{k}}^2 - E_0 \varepsilon_{\mathbf{k}}) - \\ &\quad - U_{fd} N_d \left(\frac{n_f}{2}\right) V_{\mathbf{k}}^2.\end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (6) имеет три корня:

$$\begin{aligned}E_{1\mathbf{k}} &= -\frac{s}{2} + t + u + i\frac{\sqrt{3}}{2}(s + 2t), \\ E_{2\mathbf{k}} &= -\frac{s}{2} + t + u - i\frac{\sqrt{3}}{2}(s + 2t), \\ E_{3\mathbf{k}} &= s - 2t + u.\end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$\begin{aligned}s &= \frac{1}{6}(-36mp - 108q + 8m^3 + \\ &\quad + 12\sqrt{12p^3 - 3m^2p^2 + 54mpq + 81q^2 - 12qm^3})^{1/3}, \\ t &= \frac{3p - m^2}{18s}, \quad u = \frac{m}{3}.\end{aligned} \quad (9)$$

Используя спектральную теорему [10], нетрудно записать систему уравнений самосогласования для нахождения зависимости энергетической структуры от числа электронов в системе:

$$\begin{aligned}\frac{n_f}{2} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i A_i(E_{i\mathbf{k}}) f(E_{i\mathbf{k}}), \\ \frac{n_d}{2} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i B_i(E_{i\mathbf{k}}) f(E_{i\mathbf{k}}), \\ n_f + n_d &= n,\end{aligned} \quad (10)$$

где $i = 1, 2, 3$, спектральные интенсивности

$$\begin{aligned}A_i(E_{i\mathbf{k}}) &= \sum_{i=1}^3 \frac{\tilde{N}_f(E_{i\mathbf{k}})(E_{i\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(E_{i\mathbf{k}} - E_0 - U_{fd})}{\prod_{j \neq i} (E_{i\mathbf{k}} - E_{j\mathbf{k}})}, \\ B_i(E_{i\mathbf{k}}) &= \sum_{i=1}^3 \frac{N_d(E_{i\mathbf{k}} - E_0)(E_{i\mathbf{k}} - E_0 - U_{fd})}{\prod_{j \neq i} (E_{i\mathbf{k}} - E_{j\mathbf{k}})},\end{aligned} \quad (11)$$

$f(x) = (\exp(\frac{x-\mu}{T}) + 1)^{-1}$ – функция Ферми-Дирака, n – полное число электронов.

4. На рис.2 для сравнения представлена хорошо известная зонная картина рассматриваемой модели,

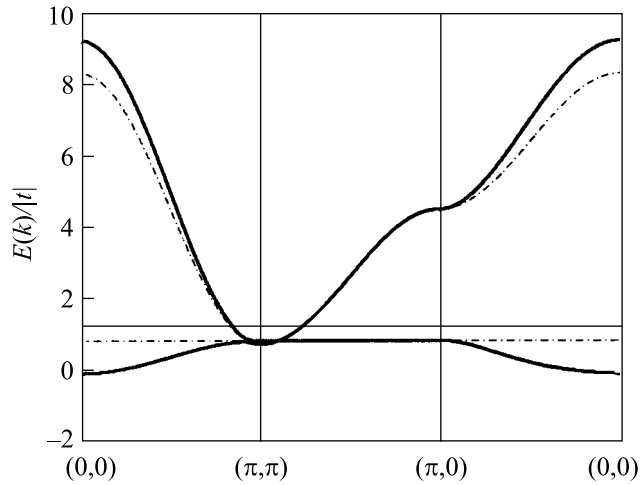


Рис.2. Зонная картина РАО, полученная в приближении Хартри-Фока ($n_f = 0.97$, $n_d = 0.10$, $\mu = 1.2$)

полученная в приближении Хартри-Фока, для следующего набора параметров:

$$t = 1\text{eV}, \quad E_0 = 0, \quad \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{|t|} = 5, \quad \frac{V}{|t|} = 1, \quad \frac{U_{fd}}{|t|} = 2. \quad (12)$$

Жирные сплошные линии отражают результирующий спектр фермиевских возбуждений, пунктирные линии – затравочный спектр. Тонкая сплошная горизонтальная линия показывает положение химического потенциала системы μ . Видно, что энергетическая структура системы состоит из двух зон: нижняя образована преимущественно локализованными f -состояниями, а верхняя – соответствует коллективизированным d -состояниям. На рис.3 изображен энер-

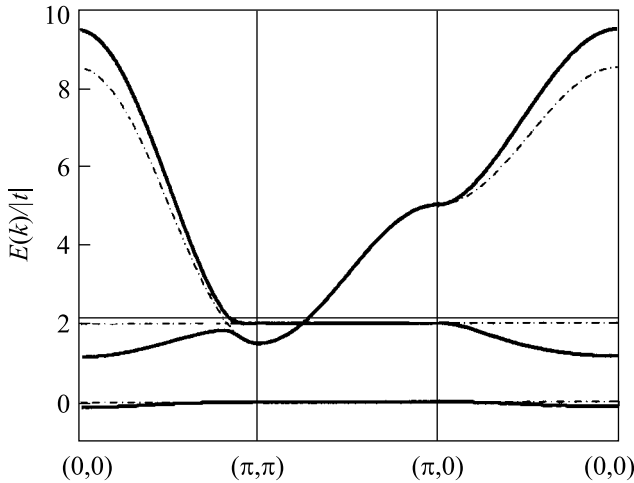


Рис.3. Зонная картина РАО при учете МК в газовом приближении ($n_f = 0.95, n_d = 0.24, \mu = 2.12$)

гетический спектр модели, рассчитанный при учете МК в газовом приближении для того же самого набора параметров (12). Из сравнения двух представленных на рис.2 и 3 спектров видно, что качественное отличие заключается в том, что во втором случае формирование результирующего спектра происходит при участии не одного, а двух расщепленных локализованных уровней, разнесенных на величину U_{fd} . Нижняя подзона отвечает локализованным f -состояниям электронов, в окрестности которых отсутствуют зонные электроны, верхняя соответствует состояниям с более высокой энергией возбуждения $E_0 + U_{fd}$, обязанной появлению зонного электрона вблизи локализованного. Заметим, что механизм расщепления локализованного уровня на два качественно аналогичен механизму возникновения двух хаббардовских подзон при сильном внутриатомном отталкивании. Действительно, нижняя зона в модели Хаббарда соответствует движению электрона по узлам при условии, что на этих узлах отсутствуют другие электроны. Верхняя зона возникает в результате перескоков по узлам, если на этих узлах уже находятся электроны с противоположными проекциями спинового момента. Поэтому энергия такой зоны должна

включать сдвигку на величину кулоновского отталкивания U . Аналогично этому, в случае, когда коллективизированные состояния не заняты, появлению электрона в локализованном состоянии соответствует увеличение энергии на величину ϵ_f . Если же вблизи f -уровня находится один коллективизированный электрон, то для занятия этого f -уровня потребуются энергия $\epsilon_f + U_{fd}$. Таким образом, механизм возникновения двухуровневой картины локализованных состояний является, по сути, простым обобщением на случай учета МК механизма появления двух хаббардовских подзон при учете одноузельных корреляций.

Количественное подтверждение этого тезиса продемонстрировано на рис.4, где показаны зависимости

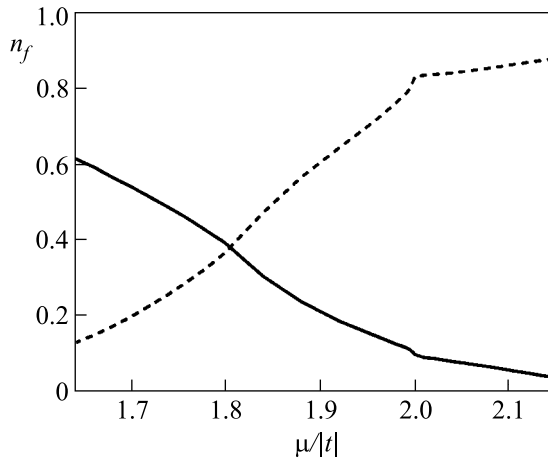


Рис.4. График зависимости концентраций локализованных электронов в нижней (сплошная линия) и верхней (пунктирная линия) f -подзонах от химического потенциала

заселенностей нижнего и верхнего уровней при изменении химического потенциала. Напомним, что в модели Хаббарда, благодаря зависимости спектральной интенсивности хаббардовских подзон от концентрации электронов, при допировании происходит перераспределение спектрального веса между этими подзонами. В нашем случае наблюдается подобная картина: при увеличении числа электронов в системе происходит перераспределение числа локализованных электронов между нижней и верхней f -подзонами. Как показывает график, при возрастании μ число f -электронов с характерной энергией E_0 уменьшается, тогда как число электронов с энергией $\sim E_0 + U_{fd}$, напротив, увеличивается. В области $\mu = 2.2$ число f -электронов с энергией $\sim E_0$ падает до нуля и почти все локализованные электроны находятся в верхней f -подзоне. Кроме того, небольшая часть f -электронов “забрасывается” в зону проводимости за счет

гибридизационных эффектов. Из представленных результатов следует, что при значительной величине МК формирование энергетического спектра фермиевских возбуждений происходит в результате гибри-дизационных процессов с верхним локализованным уровнем. Это обстоятельство качественно меняет характер энергетической структуры РАМ. Существенно, что эффективная гибридизация с нижним из расщепленных локализованных состояний значительно подавляется из-за отмеченной выше ренормировки. Это индуцирует возникновение пика плотности электронных состояний в окрестности нижнего уровня (рис.5). В окрестности второго уровня так-

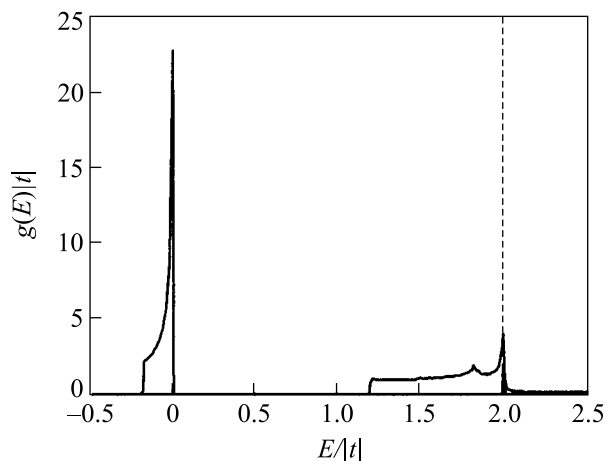


Рис.5. Плотность электронных состояний ($n_f = 0.92$, $n_d = 0.23$, пунктирной линией показано положение химпотенциала $\mu = 2$)

же имеет место значительное возрастание плотности состояний (меньшее по сравнению с плотностью в окрестности нижнего уровня, но заметно большее по сравнению с плотностью состояний коллективной зоны). Следует подчеркнуть, что возрастание плотности состояний в окрестности химического потенциала получено без привлечения идеологии слэйв-бозонного представления.

Результаты численного анализа уравнений само-согласования (10), отражающие, в частности, связь между полным числом электронов в системе и степенью заполнения энергетических уровней, продемонстрированы на рис.6, где представлена зависимость химического потенциала от полного числа фермионов. Видно, что при числе электронов в системе незначительно меньшем единицы, химический потенциал, тем не менее, находится в верхней f -подзоне. Увеличение числа электронов приводит к возрастанию химического потенциала и к интенсивному заполнению верхней подзоны квазилокализованных со-

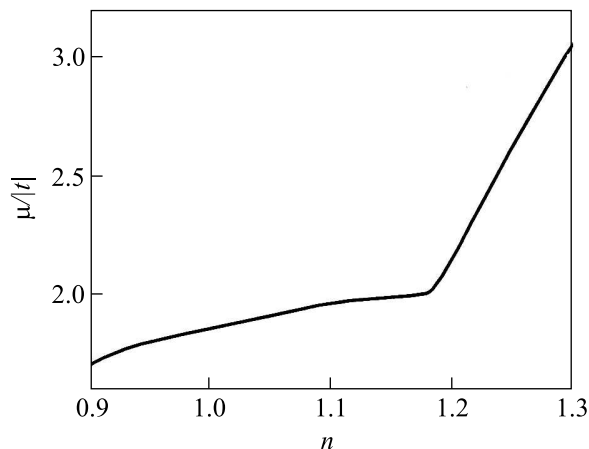


Рис.6. График зависимости химического потенциала от полного числа электронов

стояний. При $\mu = 2$ имеет место излом в зависимости химпотенциала от концентрации, связанный с началом заполнения коллективной зоны p -состояний. Разность углов наклона в этих зависимостях отражает разность плотностей состояний в зоне коллективных состояний и верхней подзоне квазилокализованных состояний.

В заключение отметим, что предложенный метод учета сильных межузельных кулоновских корреляций, по сути, является естественным обобщением активно используемого подхода в теории сильно коррелированных систем с одноузельными корреляциями. Его последовательное применение показывает, что сильные межузельные корреляции во многих отношениях не просто индуцируют количественные изменения электронной структуры РАМ, но и качественно модифицируют, например, плотность состояний. Это означает, что учет межузельных корреляций является существенным для интерпретации термодинамических свойств редкоземельных интерметаллидов, описываемых РАМ.

Авторы выражают благодарность Д.М. Дзедисавили за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена при поддержке Программы Отделения физических наук РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-02-16100), а также Интеграционного проекта СО РАН № 3.4.

1. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
2. Д. И. Хомский, УФН **129**, 443 (1979).
3. H. Matsukawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan **58**, 2845 (1989).
4. K. Miyake, J. Phys.: Condens. Matter. **19**, 1 (2007).

5. J. C. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **285**, 542 (1965).
6. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, Доклады АН СССР **126**, 53 (1959).
7. N. M. Plakida, V. Yu. Yushankhay, and I. V. Stasyuk, Physica C **162–164**, 787 (1989).
8. V. Yu. Yushankhay, N. M. Plakida, and P. Kalinay, Physica C **174**, 401 (1991).
9. J. C. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **276**, 238 (1963).
10. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, М.: Наука, 1965.