

Учет спиновой вращательной симметрии в методе Монте-Карло для описания магнитных свойств сильно коррелированных соединений

А. А. Дьяченко⁺¹⁾, А. С. Белозеров^{+*}, В. И. Анисимов^{+*}

⁺ Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

^{*} Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 12 января 2015 г.

Представлен модифицированный метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем в разложении по гибридизации, позволяющий учитывать спиновую вращательную симметрию. В настоящее время при расчете реальных соединений с использованием теории динамического среднего поля применяется приближенная форма кулоновского взаимодействия, нарушающая вращательную симметрию, что приводит, в частности, к существенной переоценке температуры Кюри–Вейсса. Результаты расчетов температурной зависимости магнитной восприимчивости и величины температуры Кюри–Вейсса для трехзонной модели предложенным методом находятся в хорошем согласии с результатами точного решения. Представленный метод вследствие своей вычислительной эффективности может быть использован для исследования магнитных свойств реальных соединений с сильными электронными корреляциями.

DOI: 10.7868/S0370274X15050112

На сегодняшний день теория динамического среднего поля (DMFT) [1] является одним из передовых подходов к исследованию сильно коррелированных систем. В основе DMFT лежит предположение о локальности собственно-энергетической части, что позволяет свести решение модели Хаббарда к решению примесной модели Андерсона. Несмотря на то что методы решения примесной модели Андерсона достаточно развиты, расчеты с полной формой кулоновского взаимодействия требуют больших вычислительных затрат, которые становятся запредельно большими для случая пяти зон. Исследование реальных соединений в приближении DFT+DMFT [2], объединяющем теорию функционала плотности (DFT) и DMFT, как правило, требует решения пяти- или даже семизонных примесных задач. Поэтому в подавляющем большинстве расчетов кулоновское взаимодействие рассматривается в приближенной форме, называемой “плотность–плотность”. Такое приближение позволяет значительно уменьшить вычислительные затраты, однако приводит к нарушению спиновой вращательной симметрии. В частности, парные перевороты спина на двух орбиталях или парные перескоки электронов между орбиталями в форме “плотность–плотность” не учитываются. Это соответствует понижению симметрии кулоновского взаимодействия с $SU(2)$ до Z_2 .

Замена полной формы взаимодействия на форму плотность–плотность приводит к слабому изменению плотности электронных состояний (кроме случаев с выраженным квазичастичным пиком на уровне Ферми вблизи перехода металл–изолятор) [3]. Однако такая замена оказывает сильное влияние на магнитные свойства. В частности, она приводит к существенной переоценке температуры Кюри [3–5].

На сегодняшний день метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем (СТ–QMC) [6, 7] является одним из самых эффективных методов решения примесной модели Андерсона при высоких температурах. В данной работе мы предлагаем новый подход для приближенного учета спиновой вращательной симметрии в методе СТ–QMC в разложении по гибридизации [8].

Гамильтониан примесной модели Андерсона может быть записан в следующем виде:

$$H = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + \sum_{pi\sigma} (V_{pi\sigma} c_{p\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \text{h.c.}) + H_{\text{loc}}, \quad (1)$$

где $c_{p\sigma}^\dagger$ ($c_{p\sigma}$) и $d_{i\sigma}^\dagger$ ($d_{i\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) электрона со спином σ на энергетическом уровне p термостата с энергией ε_p и на орбитали i примеси соответственно, $V_{pi\sigma}$ – параметры гибридизации, H_{loc} – локальный гамильтониан для примеси, который имеет вид

$$H_{\text{loc}} = \sum_{i\sigma} (\varepsilon_{i\sigma}^d - \mu) n_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} U_{ijkl} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma'}^\dagger d_{l\sigma} d_{k\sigma}. \quad (2)$$

¹⁾ e-mail: dyachenko@imp.uran.ru

Здесь $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ – оператор числа частиц на примесном уровне с энергией $\epsilon_{i\sigma}^d$, μ – химический потенциал, $\{i, j, k, l\}$ – орбитальные индексы, U_{ijkl} – элемент матрицы кулоновского взаимодействия. В частности, для случая трех зон локальный гамильтониан (2) в параметризации Канамори имеет вид

$$H_{\text{loc}} = \sum_{i\sigma} (\epsilon_{i\sigma}^d - \mu) n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij\sigma \\ i \neq j}} \{U - 2J\} n_{i\sigma} n_{j\bar{\sigma}} + (U - 3J) n_{i\sigma} n_{j\sigma} - J(d_{i\sigma}^\dagger d_{i\bar{\sigma}} d_{j\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{j\sigma} d_{j\bar{\sigma}}), \quad (3)$$

где U – хаббардовский параметр, J – параметр хундовского обменного взаимодействия. Последнее слагаемое в первой строке выражения (3), а также слагаемые во второй строке содержат только операторы числа частиц и соответствуют кулоновскому взаимодействию в форме плотность–плотность. Два последних слагаемых в выражении (3) отвечают парным переворотам спинов на двух орбиталях и парным перескокам электронов. Статистическая сумма для примесной модели Андерсона в методе СТ–QMC в разложении по гибридизации [8, 9] имеет вид

$$Z = \prod_{p\sigma} (1 + e^{-\beta \epsilon_{p\sigma}}) \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \times \times \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \sum_{\alpha_1 \alpha'_1 \dots \alpha_k \alpha'_k} \text{Tr}[T_\tau e^{-\beta H_{\text{loc}}} \times \times d_{\alpha_k}(\tau_k) d_{\alpha'_k}^\dagger(\tau'_k) \dots d_{\alpha_1}(\tau_1) d_{\alpha'_1}^\dagger(\tau'_1)] \det \Delta, \quad (4)$$

где $\beta = 1/T$ – обратная температура, k – порядок разложения, α – комбинированный спин-орбитальный индекс, T_τ – оператор хронологического упорядочения, Δ – матрица гибридизации размерности $k \times k$ с элементами $\Delta_{lm} = \Delta_{\alpha_l \alpha_m}(\tau_l - \tau_m)$, которые выражаются как

$$\Delta_{\alpha_l \alpha_m}(\tau) = \sum_p \frac{V_{p\alpha_l}^* V_{p\alpha_m}}{1 + e^{-\beta \epsilon_p}} \times \begin{cases} e^{\epsilon_p(\tau - \beta)}, & \tau > 0, \\ -e^{\epsilon_p \tau}, & \tau < 0. \end{cases} \quad (5)$$

При вычислении статсуммы (4) самая ресурсоемкая часть состоит в вычислении статистических весов локальных конфигураций, которые определяются как

$$w_{\text{loc}} = \text{Tr}[T_\tau e^{-\beta H_{\text{loc}}} d_{\alpha_k}(\tau_k) d_{\alpha'_k}^\dagger(\tau'_k) \dots d_{\alpha_1}(\tau_1) d_{\alpha'_1}^\dagger(\tau'_1)]. \quad (6)$$

В случае взаимодействия в форме плотность–плотность локальный гамильтониан диагонален в базисе чисел заполнения. Это позволяет разделить

спин-орбитали и использовать сегментное представление [8], которое существенно упрощает процесс вычисления. При этом каждая пара примесных операторов рождения и уничтожения представляется в виде сегмента, который характеризует временной интервал нахождения электрона на данной спин-орбитали. Статистический вес локальной конфигурации в таком случае легко выражается через длины сегментов и их перекрытия. Следует отметить, что пустые спин-орбитали в сегментном представлении необходимо учитывать явным образом, вставляя или удаляя так называемую полную линию.

В случае полной вращательно-инвариантной формы кулоновского взаимодействия сегментное представление не может быть использовано, что приводит к необходимости матричных операций при вычислении w_{loc} . В подходе, предложенном Вернером и Миллисом [9], матрицы примесных операторов в выражении (6) представляются в базисе собственных значений локального гамильтониана. В результате, вычисление w_{loc} сводится к перемножению матриц размерности 2^{2N} , где N – количество примесных орбиталей. Как было отмечено Хаули [10], использование симметрии H_{loc} позволяет представить матрицы в блочно-диагональном виде. Однако даже в этом случае расчеты пятizonных моделей без дополнительных приближений, таких, как обрезание базиса [11], требуют чрезвычайно больших вычислительных затрат. Другой метод был предложен Лохли и Вернером [12]. В нем используется базис чисел заполнения, в котором H_{loc} и примесные операторы являются сильно разреженными матрицами. С помощью методов, использующих подпространства Крылова, это позволяет перейти от прямого произведения матриц к матрично-векторным перемножениям. Кроме того, данный метод позволяет прибегнуть к другому приближению, в котором след вычисляется только по низколежащим по энергии состояниям. При этом во временной эволюции примеси учитываются все базисные состояния. Поэтому хотя данное приближение и приводит к неточностям вычисления (особенно при высоких температурах), оно все же является менее жестким, чем явное обрезание базиса.

Для повышения вычислительной эффективности мы предлагаем использовать матрично-векторный метод только для недиагональных блоков, тогда как для диагональных будет использован описываемый ниже метод.

Для начала покажем, как в случае диагонального H_{loc} можно точно вычислить вес локальной конфигу-

рации, не вовлекая в процесс вычисления матричные перемножения. Для определенной локальной конфигурации в разложении порядка k временная эволюция примеси представляет собой набор $2k$ временных интервалов, каждый из которых характеризуется нахождением системы в определенном состоянии. В случае диагонального H_{loc} операторы на каждой из спин-орбиталей могут образовывать лишь чередующиеся последовательности из d_{α}^{\dagger} и d_{α} . Поэтому на каждом временном интервале система находится в одном из базисных состояний в представлении чисел заполнения. При наличии операторов на всех спин-орбиталях вес локальной конфигурации может быть представлен в виде

$$w_{loc} = e^{-(\tau_2 - \tau_1)H_{\tau_1}} \dots e^{-(\tau_{2k} - \tau_{2k-1})H_{\tau_{2k-1}}} \times e^{-(\beta + \tau_1 - \tau_{2k})H_{\tau_{2k}}}, \quad (7)$$

где H_{τ_i} – диагональный элемент локального гамильтониана, соответствующий состоянию, в которое переходит система в момент времени τ_i . При наличии операторов на всех спин-орбиталях данный вес совпадает с весом в сегментном методе. Однако при наличии N_{empty} спин-орбиталей без операторов w_{loc} будет состоять из $2^{N_{empty}}$ вкладов со всеми возможными заполнениями спин-орбиталей без операторов. Рассчитанный таким образом вес локальной конфигурации совпадает с результатом полного матричного расчета. В дальнейшем будем называть описанный метод вычисления w_{loc} методом τ -интервалов.

В качестве примера рассмотрим двух-орбитальную примесную модель Андерсона с диагональным H_{loc} в конфигурации, представленной на рис. 1. В данной конфигурации четыре фермионных

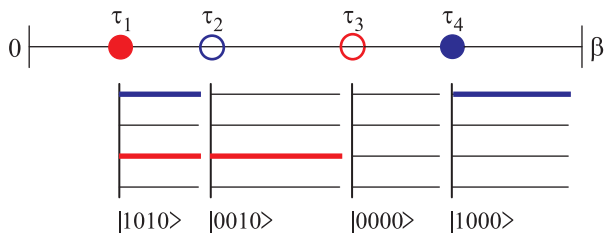


Рис. 1. Локальная конфигурация для двух-орбитальной примесной модели Андерсона с четырьмя операторами на двух спин-орбиталях в базисе чисел заполнения. Операторы отсутствуют для второй и четвертой спин-орбиталей. Заполненные символы обозначают операторы рождения, пустые – операторы уничтожения. Данную конфигурацию можно представить в виде четырех τ -интервалов

оператора попарно действуют на первую и третью спин-орбитали. При этом операторы отсутствуют

для второй и четвертой спин-орбиталей, заполнение которых возможно четырьмя способами. Поэтому вес рассматриваемой конфигурации представляется в виде

$$w_{loc} = \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 e^{-(\tau_2 - \tau_1)H_{|1i1j\rangle}} e^{-(\tau_3 - \tau_2)H_{|0i1j\rangle}} \times e^{-(\tau_4 - \tau_3)H_{|0i0j\rangle}} e^{-(\beta + \tau_1 - \tau_4)H_{|1i0j\rangle}}. \quad (8)$$

Для многоорбитальной задачи с вращательно-инвариантной формой взаимодействия H_{loc} становится недиагональным в базисе чисел заполнения. При этом его можно представить в блочно-диагональном виде и выделить как диагональные, так и недиагональные блоки. Наличие недиагональных блоков нарушает чередуемость операторов рождения и уничтожения на спин-орбиталях, вследствие чего становится невозможным использование метода τ -интервалов. Эту проблему можно обойти, предположив, что при движении по марковской цепочке удаление и добавление пар операторов будет производиться только таким образом, чтобы обеспечить чередование фермионных операторов на каждой спин-орбитали. Такое предположение позволяет применять представление τ -интервалов для нахождения вкладов, соответствующих диагональным блокам H_{loc} . Для вычисления вкладов от недиагональных блоков необходимо использовать матрично-векторный метод. Предложенный подход позволяет сократить вычислительные затраты за счет использования метода τ -интервалов для диагональных блоков.

Вычислительная эффективность метода τ -интервалов может быть повышена за счет сохранения промежуточных результатов с предыдущих операций вычисления веса. Так как добавление или удаление пары операторов при движении по марковской цепочке приводит к изменению всего нескольких τ -интервалов, то оценка веса новой конфигурации требует пересчета экспонент всего для нескольких изменившихся интервалов. В случае же использования матрично-векторного метода необходимо произвести полный пересчет цепочки операторов для новой конфигурации.

В режимах, представляющих физический интерес, вероятность принятия новой конфигурации очень мала (примерно 1–10%) и большая часть ресурсов тратится на вычисление весов для тех конфигураций, которые не дают вклада в измеряемые величины. Возможность исключить из рассмотрения заведомо маловероятные конфигурации позволит значительно снизить вычислительные затраты.

Для этого можно ввести следующий прием, позволяющий оценить вес новой конфигурации без полного расчета всех вкладов. Благодаря разделению процедуры вычисления вкладов на эффективный метод τ -интервалов и затратный матрично-векторный метод сумма вкладов, рассчитанная методом τ -интервалов, может быть использована для предварительной оценки веса новой конфигурации. Это позволяет избежать расчетов матрично-векторным методом конфигураций с малым весом. Если новая конфигурация имеет достаточно большой оценочный вес, тогда оставшиеся вклады могут быть рассчитаны матрично-векторным методом для получения полного веса конфигурации.

Предложенным методом была рассчитана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для трехзонной модели Хаббарда на решетке Бете бесконечной размерности с половинным заполнением. Расчеты проводились с локальным гамильтонианом (3) с полной формой кулоновского взаимодействия, а также с формой плотность–плотность. При этом использовались параметры взаимодействия $U = 8t$ и $J = 1.2t$. Магнитная восприимчивость вычислялась как отклик на внешнее магнитное поле, которое полагалось равным 0.02 эВ. При этом было проверено, что при указанных значениях магнитного поля соблюдается линейность магнитного отклика. Полученные результаты представлены на рис. 2. Линейная зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры соответствует закону Кюри–Вейсса, $\chi^{-1}(T) = (T - T_{CW})/C$, где T_{CW} – температура Кюри–Вейсса, C – постоянная Кюри. Согласно полученным результатам, расчеты со взаимодействием в форме плотность–плотность переоценивают величину температуры Кюри–Вейсса. Для случая половинного заполнения она получилась равной $0.42t$. Расчеты же с полной вращательно-инвариантной формой взаимодействия привели к температуре Кюри–Вейсса, примерно равной $0.24t$, а расчеты предложенным методом – к температуре в $0.22t$. Полученные результаты согласуются с результатами предыдущих исследований [3–5]. Расчеты, проведенные для заполнения в один электрон, как и ожидалось, дают одинаковый результат для всех типов взаимодействий. Следует отметить, что результаты расчетов с полной формой взаимодействия с использованием предложенного подхода находятся в хорошем согласии с результатами, полученными с помощью матричного СТ–QMC. При этом использование метода τ -интервалов для предварительной оценки весов новых конфигураций

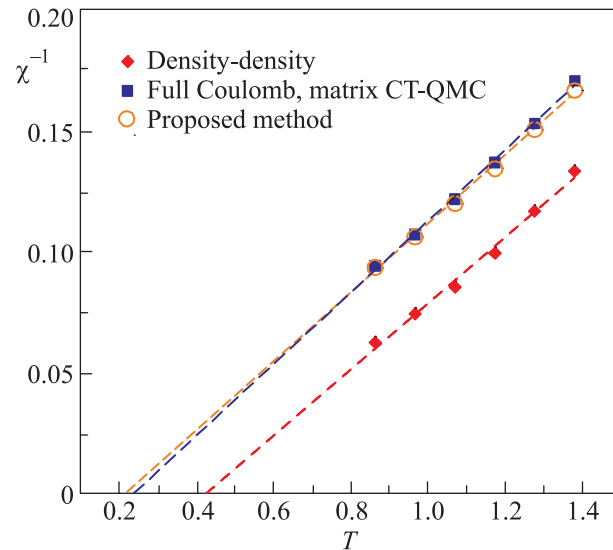


Рис. 2. Обратная магнитная восприимчивость трехзонной модели Хаббарда на решетке Бете бесконечной размерности при половинном заполнении, вычисленная матричным СТ–QMC с полным кулоновским взаимодействием, взаимодействием в форме плотность–плотность, а также предложенным методом. Расчеты проводились с параметрами взаимодействия $U = 8t$ и $J = 1.2t$

позволило уменьшить время счета примерно в 2.5 раза.

В случае трехзонной модели с вращательно-инвариантной формой взаимодействия H_{loc} в базисе чисел заполнения можно представить в блочно-диагональном виде с 4 блоками размерности 3×3 , 12 блоками размерности 2×2 и 28 диагональными элементами. Вероятности нахождения примеси в каждом из базисных состояний, полученные предложенным методом и в матрично-векторном подходе, представлены на рис. 3. Видно, что предложенный метод и матричный СТ–QMC приводят к практически идентичным результатам. Следует отметить, что для рассматриваемой системы наибольший вклад дают 8 диагональных состояний, а также 12 состояний, входящих в связанные блоки и отвечающих за взаимодействия типа спин-флип. При использовании предложенного метода матрично-векторным способом необходимо учитывать всего 12 состояний. Остальные состояния следует учесть с помощью метода τ -интервалов.

В данной работе был представлен модифицированный метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем в разложении по гибридизации, позволяющий приближенно учитывать спиновую вращательную симметрию. Результаты расчетов магнит-

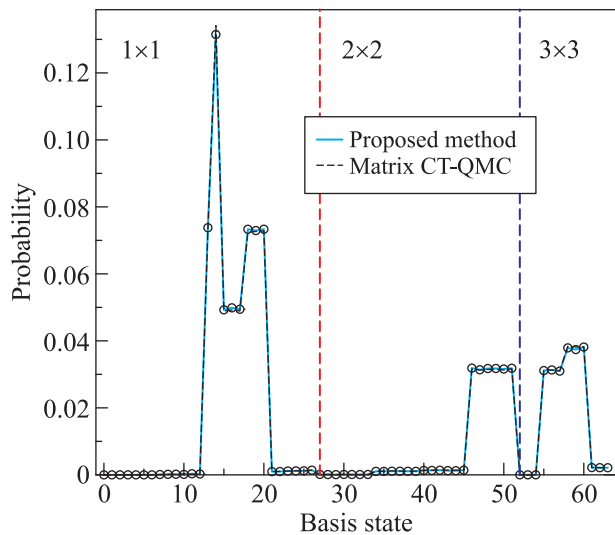


Рис. 3. Вероятности базисных состояний, полученные предложенным методом и в матричном СТ-QMC с полной формой кулоновских взаимодействий для трехзонной модели Хаббарда на решетке Бете бесконечной размерности

ной восприимчивости для трехзонной модели предложенным методом находятся в хорошем согласии с результатами расчетов с использованием полного матричного подхода. Вычислительная эффективность предложенного метода позволяет использовать его для исследования многоорбитальных модельных систем и реальных соединений в приближении DFT+DMFT.

Авторы благодарят А.И. Потеряева и И.В. Леонова за обсуждение полученных результатов. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект #14-22-00004).

1. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
2. V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin, and G. Kotliar, *J. Phys.: Cond. Matter.* **9**, 7359 (1997).
3. A.E. Antipov, I.S. Krivenko, V.I. Anisimov, A.I. Lichtenstein, and A.N. Rubtsov, *Phys. Rev. B* **86**, 155107 (2012).
4. A.E. Antipov, M.S. Aleinikov, and V.I. Anisimov, *JETP Lett.* **94**, 126 (2011).
5. S. Sakai, R. Arita, K. Held, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **74**, 155102 (2006).
6. A.N. Rubtsov, V.V. Savkin, and A.I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **72**, 035122 (2005).
7. E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, and P. Werner, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 349 (2011).
8. P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076405 (2006).
9. P. Werner and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **74**, 155107 (2006).
10. K. Haule, *Phys. Rev. B* **75**, 155113 (2007).
11. J. H. Shim, K. Haule, and G. Kotliar, *Science* **318**, 1615 (2007).
12. A. M. Lauchli and P. Werner, *Phys. Rev. B* **80**, 235117 (2009).