

Экситонный фазовый переход моттовского типа металл—диэлектрик в сжатом кальции

© Т.О. Воронкова, А.М. Сарры, М.Ф. Сарры[¶], С.Г. Скидан

Российский федеральный ядерный центр—Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

[¶] E-mail: sarry-vniief@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2016 г.
В окончательной редакции 9 октября 2016 г.)

Экспериментально установлено, что при статическом сжатии кристалла Ca, находящегося при комнатной температуре, он претерпевает ряд структурных фазовых переходов: гранецетрированная кубическая → объемно центрированная кубическая → простая кубическая решетка. Было решено исследовать именно простую кубическую решетку (так как она является альтернантной решеткой) на возможность существования в ней еще и других (неструктурных) фазовых переходов, используя для этого модель Хаббарда для электронов с половинным заполнением ns -зон и предварительно преобразовав исходную электронную систему в электронно-дырочную систему с помощью известных операторов Шибы (применимых только к альтернантным решеткам). После такого преобразования в новой системе фермионов вместо прежнего отталкивания появилось притяжение между электронами и дырками. Элементарными возбуждениями этой новой системы являются связанные бозонные образования — экситоны. Эта фермионная система количественно исследовалась путем совместного использования метода уравнений движения и прямого алгебраического метода. Численным интегрированием полученных из первых принципов аналитически точных трансцендентных уравнений для альтернантных решеток (одно-, дву- и трехмерных) показано, что в системах двухсортных фермионов (электроны + дырки) действительно возможны и температурные фазовые превращения моттовского типа металл—изолятор. Более того, все эти кристаллы фактически оказываются экситонными изоляторами, что полностью согласуется с аналитически точными расчетами основного состояния одномерного кристалла (с половинным заполнением его зон), выполненными в работе Либа и Ву с целью обнаружить моттовский переход другого типа изолятор—металл.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44386.217

1. Введение

В настоящей работе на основе модели Хаббарда [1] изучаются термодинамические свойства изотермически сжатого щелочно-земельного металла — кристалла Ca с простой кубической (ПК) решеткой и одной невырожденной ns -зоной атомов (40Ca^{20}), хотя известно, что обычные металлы при нормальных условиях не кристаллизуются в решетку этого типа. Однако при изменении внешних условий исходный тип решетки может измениться. Именно это и происходит с Ca: имея в качестве исходной (т.е. при нормальных условиях) ГЦК-решетку, Ca перекристаллизовывается в ПК-решетку при 300 К и внешнем статическом (изотермическом) давлении в интервале $32 \leq P \leq 80$ GPa (точнее, происходит ряд структурных фазовых переходов: $10^5 \text{ Pa} \leq \text{ГЦК-решетка} \leq 19.5 \text{ GPa} \leq \text{ОЦК-решетка} \leq 32 \text{ GPa} \leq \text{ПК-решетка} \leq 80 \text{ GPa}$, см. работу [2] и ссылки в ней). Этот экспериментальный результат представляется несколько странным, поскольку при сжатии кристалла Ca его коэффициент упаковки уменьшается со значения 0.74 для исходной ГЦК-решетки (здесь на элементарную ячейку кристалла приходится четыре атома) до значения 0.52 для сжатой ПК-решетки (здесь

на элементарную кристаллическую ячейку приходится всего один атом), что составляет около 30%.

ПК-решетка, являясь альтернантной решеткой, допускает использование своеобразных канонических преобразований с помощью операторов Шибы [3] (эти преобразования не меняют характер перестановочных соотношений новых операторов), позволяющих исходную односортную систему фермионов с внутренним отталкиванием превратить в двухсортную систему фермионов с притяжением между разными сортами фермионов, из которых в результате образуется система нейтральных бозонов — экситонов.

Цель настоящей работы состоит в численном изучении возможных решений уравнения для щели в спектре элементарных возбуждений полученной двухсортной системы фермионов, а также уравнения для температуры исчезновения щели — критической температуры.

2. Однозонный гамильтониан Хаббарда и канонические преобразования Шибы

Гамильтониан Хаббарда кристалла с фиксированной решеткой из атомов с одной невырожденной электрон-

ной энергетической ns -зоной в представлении чисел заполнения одноэлектронных состояний имеет вид [1]

$$H = \sum_{jj'\sigma} t_{jj'} \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{j'\sigma} + (U/2) \sum_{j\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j-\sigma}, \quad \hat{n}_{j\sigma} \equiv \hat{C}_{j\sigma}^+ \hat{C}_{j\sigma}, \quad (1)$$

где суммирование производится по узлам j, j' решетки и значениям спинового числа σ , $t_{jj'}$ — кинетическая энергия перескока электрона с узла j на узел j' .

Тогда канонические преобразования Шиббы [3] исходных операторов имеют вид

$$\hat{C}_{j\uparrow}^{\pm} \equiv \hat{p}_{j\uparrow}^{\pm}, \quad \hat{C}_{j\downarrow}^{\pm} \equiv \exp(\mp i \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}) \hat{h}_{j\uparrow}^{\mp},$$

$$\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z) = (\pi/a)(1, 1, 1), \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{j} \equiv \mathbf{q} \mathbf{R}_j. \quad (2)$$

Здесь $\hat{p}_{j\uparrow}^{\pm}$ и $\hat{h}_{j\uparrow}^{\mp}$ — операторы рождения (уничтожения) электронов и дырок (индексы „плюс“, „минус“), \mathbf{R}_j — радиус-вектор j -го узла.

Таким образом, в новой Ферми-системе будут фигурировать лишь электроны и дырки с одинаковым направлением спинов, а гамильтониан (1), записанный с помощью новых операторов (2), принимает вид

$$H = \sum_{jj'} t_{jj'} (\hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j'\uparrow} + \hat{h}_{j\uparrow}^+ \hat{h}_{j'\uparrow}) + U \sum_j \hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j\uparrow} - U \sum_j \hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j\uparrow} \hat{h}_{j\uparrow}^+ \hat{h}_{j\uparrow}. \quad (3)$$

Таким образом, отталкивающее взаимодействие U в (1), присутствовавшее между электронами одного узла в исходной системе, превратилось в притягивающее взаимодействие между электронами и дырками узла в новой системе, в которой число электронов и дырок разное, но их спины теперь имеют одинаковое направление. Поэтому далее индекс спина у них опущен. Отметим, что это преобразование не является вполне частично-дырочным преобразованием, где состоянию \mathbf{k}, α, s_z электрона выше уровня Ферми ε_F соответствует состояние $-\mathbf{k}, \alpha, -s_z$ дырки ниже ε_F , которое используется для описания слабовозбужденных электронных систем (здесь \mathbf{k} — волновой вектор, s_z — проекция спина, α — совокупность остальных квантовых чисел).

Поскольку при $\delta \equiv V_0/V = 2$, т. е. при двукратном сжатии ($P \approx 68$ ГПа) при температуре $T = 300$ К, кальций имеет устойчивую ПК-решетку, было решено изучить такой Ca на предмет возможности существования в нем еще и другого типа фазовых переходов (ФП), например температурных.

Решеточные (канонические) преобразования [4] имеют вид

$$\hat{p}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{p}_{j\uparrow}^{\pm} \exp(\mp i \mathbf{k} \mathbf{R}_j),$$

$$\hat{p}_{j\uparrow}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\pm} \exp(\pm i \mathbf{k} \mathbf{R}_j).$$

Здесь суммирование по j идет по всем N узлам решетки, а значения \mathbf{k} берутся лишь из первой зоны Бриллюэна.

Тогда унитарность ($\hat{A}^+ = \hat{A}^{-1}$) этих преобразований будет обеспечиваться равенствами

$$\frac{1}{N} \sum_j \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}_j] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \mathbf{k}] = \delta_{jj'},$$

где $\delta_{jj'}$ — дельта-символ Кронекера.

Преобразования дырочных операторов аналогичны. Эти решеточные преобразования приводят гамильтониан (3) к виду

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} - (U/N) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}'} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}'}, \quad (4)$$

где $\gamma_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}} + U$, $t_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{\alpha} \cos(ak_{\alpha}) = t_{-\mathbf{k}} < 0$ — затравочный (исходный) потенциал для ns -зон, t — кинетическая энергия перескока электрона на ближайший узел решетки. В двухчастичной части выражения (4) учтены только те слагаемые в ее точном выражении $-(U/N) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{Q}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}'} \hat{h}_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{\mathbf{Q}-\mathbf{k}'}$, которые соответствуют членам с $\mathbf{Q} = 0$. Тогда гамильтониан Хаббарда сводится к гамильтониану Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) [5].

Если учесть вид оператора \hat{n} концентрации электронов исходной системы

$$\hat{n} \equiv (N_e/N) = (1/N) \sum_j (\hat{n}_{j\uparrow} + \hat{n}_{j\downarrow}) = (1/N) \sum_j (\hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_j + \hat{h}_j \hat{h}_j^+)$$

(где N_e — полное число электронов в решетке, N — число ее узлов), т. е. формулу

$$(1/N) \sum_j (\hat{p}_j^+ \hat{p}_j - \hat{h}_j^+ \hat{h}_j) = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} (\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} - \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}) = \hat{n} - 1,$$

то видно, что в случае половинного ($n = 1$) заполнения исходной затравочной зоны $t_{\mathbf{k}}$ электронами правая часть этой формулы обращается в нуль, и тогда первые два члена гамильтониана (4) можно объединить

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}} + U/2) (\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}) - (U/N) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}'} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}'}. \quad (5)$$

В этом случае число электронов равно числу дырок, а выражение (5) принимает точный вид гамильтониана

БКШ, но в качестве „пары“ здесь выступают электрон и дырка с одинаковым направлением спинов (имея теперь единичный спин и нулевой электрический заряд, экситон фактически является нейтральным бозоном в отличие от случая заряженных куперовских пар с зарядом $q = 2e$, создающих сверхпроводящий ток). Отметим, что элементарные комплексы, способные создавать сверхпроводимость или сверхтекучесть, обязательно относятся к бозонным образованиям: так, в случае сверхпроводимости спин электронной пары Купера равен нулю, в случае сверхтекучести спин атомов гелия ${}^4\text{He}^2$ также равен нулю, спин же экситона частица–дырка равен единице, т. е. всегда формируются только целочисленные (бозонные) значения спина.

Половинное заполнение $4s$ -зоны (электронная конфигурация отдельного атома кальция имеет вид $\dots 3d^0 4s^2$) с переходом одного $4s$ -электрона на $3d$ -уровень, по-видимому, возможно как раз в области давлений $32 \leq P \leq 80$ ГПа, т. е. в случае существования именно ПК-решетки.

Для проведения численных расчетов в случае половинного заполнения исходной ns -зоны электронами, гамильтониан (5) удобно переписать в виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}} (t_{\mathbf{k}} + U/2) (\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}) - U \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}, \quad U > 0. \quad (6)$$

Здесь введены обозначения для полных операторов экситонов

$$\hat{\Delta} \equiv (1/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{\Delta}^+ \equiv (1/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+,$$

где выражения $\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \equiv (\hat{b}_{\mathbf{k}}^+)_{\text{ex}}$, $\hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \equiv (\hat{b}_{\mathbf{k}})_{\text{ex}}$ суть сами операторы экситонов, выражение $\hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}$ есть оператор полного числа экситонов, а U — энергия образования экситонов.

Для сравнения модельный гамильтониан БКШ имеет вид [5]

$$\begin{aligned} H_{\text{BCS}} &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} (\hat{n}_{\mathbf{k}} + \hat{n}_{-\mathbf{k}}) + V \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}, \\ \hat{n}_{\mathbf{k}} &\equiv \hat{C}_{\mathbf{k}}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{n}_{-\mathbf{k}} \equiv \hat{C}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}}, \quad V < 0, \\ \hat{\Delta} &\equiv (1/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow} \equiv (1/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \hat{C}_{-\mathbf{k}} \hat{C}_{\mathbf{k}} \\ &\equiv (1/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{b}_{\mathbf{k}}^+ \equiv \hat{C}_{\mathbf{k}}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}}^+, \end{aligned}$$

т. е. в случае $n = 1$ существует полная аналогия с гамильтонианом БКШ (где также имелось в виду половинное заполнение ns -зоны), $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\pm} \equiv \hat{C}_{\pm\mathbf{k}}^+ \hat{C}_{\mp\mathbf{k}}^{\pm}$ суть операторы пар Купера, а выражение $\hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}$ здесь есть оператор полного их числа.

В гамильтониане (6) перестроенные затравочные зоны $(t_{\mathbf{k}} + U/2)$ системы свободных электронов и дырок одинаковы, но выше энергий $t_{\mathbf{k}}$ электронов до их перестройки.

Разумеется, и общий гамильтониан (4) можно записать через операторы экситонов

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} - U \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}.$$

Однако возможная физическая интерпретация этого общего гамильтониана и численные расчеты с его использованием в настоящей работе приводиться не будут.

3. Вычисление спектров элементарных возбуждений и корреляционных функций

Вначале находятся уравнения движения (УД) операторов задачи $\hat{A}(t) \equiv \exp(iHt) \hat{A} \exp(-iHt)$, т. е. производная этого оператора по времени оказывается равной его коммутатору с гамильтонианом системы [5]. При этом обычно получаются бесконечные цепочки уравнений, которые приходится обрывать, чтобы получить, как выразился А.А. Власов, математический аппарат, т. е. получить УД в замкнутом виде. Для этой цели и разработан точный (на каждом шаге расщеплений) аналитический метод — прямой алгебраический метод (ПАМ) обрыва цепи УД [5]. Однако в данном случае гораздо проще воспользоваться приближенным расщеплением, которое предложил Валатин [6]. Это расщепление, как известно, позволило ему буквально на половине страницы получить все основные результаты теории БКШ для основного состояния сверхпроводника [6].

Если УД получены, то найдена и K -матрица задачи — основная матрица метода ПАМ. Тогда можно с помощью ПАМ вычислить, во-первых, спектры элементарных возбуждений и, во-вторых, сами корреляционные функции (КФ) решаемой задачи. Так, основные УД задачи (4), найденные на основе обобщенных расщеплений Валатина, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} [\hat{p}_{\mathbf{k}}, H]_- &\approx \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} - U \Delta \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+; \quad \langle \hat{\Delta} \rangle \equiv \Delta, \\ [\hat{h}_{-\mathbf{k}}^+, H]_- &\approx -U \Delta^* \hat{p}_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+; \quad \langle \hat{\Delta}^+ \rangle \equiv \Delta^*. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь базисными операторами служат операторы $\hat{p}_{\mathbf{k}}$ и $\hat{h}_{-\mathbf{k}}^+$ (можно напомнить, что в теории БКШ эту роль играют операторы $\hat{C}_{\mathbf{k}\uparrow}$ и $\hat{C}_{-\mathbf{k}\downarrow}$), тогда K -матрица задачи (4) такова:

$$K(0 \leq n \leq 2) \equiv K = \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}} & -U \Delta \\ K_{12}^* & -t_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Для случая частной задачи, т. е. при $n = 1$, она имеет вид

$$K(n = 1) \equiv \bar{K} = \begin{pmatrix} \gamma_{\mathbf{k}} - U/2 & -U \Delta \\ K_{12}^* & -K_{11} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Таким образом, след этой матрицы, как и в теории БКШ, равен нулю.

При вычислении УД (7) использовались следующие коммутаторы и тождества:

$$\begin{aligned} [\hat{p}_k^+, \hat{\Delta}^+]_- &= \hat{h}_{-k}^+, & [\hat{h}_{-k}^+, \hat{\Delta}^+]_- &= \hat{p}_k, \\ [\hat{p}_k, \hat{\Delta}]_- &= [\hat{h}_{-k}^+, \hat{\Delta}^+]_- = 0, \\ [\hat{A}, \hat{B}]_{\mp} &\equiv 2\hat{A}\hat{B} - [\hat{A}, \hat{B}]_{\pm}; \\ [\hat{1}, \hat{2}\hat{3}]_{\mp} &\equiv \hat{2}[\hat{1}, \hat{3}]_{\mp} + [\hat{1}, \hat{2}]_- \hat{3}; \\ [\hat{1}\hat{2}, \hat{3}]_{\mp} &\equiv \hat{1}[\hat{2}, \hat{3}]_{\mp} \pm [\hat{1}, \hat{3}]_- \hat{2}. \end{aligned}$$

В случае гамильтониана (4) (либо (5)) возможные одночастичные спектры элементарных возбуждений (экситонов) с положительной энергией, вычисленные с помощью ПАМ (они суть собственные значения K -матрицы для УД (7) и находятся из ее векового уравнения $\lambda^2 - \lambda \text{Sp} K + \det K = 0$ [5]), имеют вид

$$\epsilon_k = (1/2) \{ \text{Sp} K \pm [\text{Sp}^2 K - 4 \det K]^{1/2} \} \equiv (1/2) \{ \text{Sp} K \pm R \}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} R &= 2U \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{t_k}{U}\right)^2 + |\Delta|^2} \equiv 2UR', \\ \epsilon_k &= \left[\frac{1 - \delta_{n1}}{2} \pm R' \right] U. \end{aligned}$$

В спектрах (10) имеется щель $4K_{12}K_{21} = 4U^2|\Delta|^2$ (в выражении для ϵ_k следует оставить только знак „плюс“ перед R' , так как нас интересуют возбуждения с положительной энергией; кроме того, при $U = 0$ должно выполняться условие $\epsilon_k \rightarrow t_k$).

Теперь можно перейти к вычислению КФ задачи (4). Согласно ПАМ [5], это делается с помощью ее F -матрицы [5]. В том случае, когда K -матрица изучаемой задачи имеет второй порядок (как матрица (8) или (9)), матричные элементы ее F -матрицы таковы [5]:

$$\begin{aligned} \exp(\beta \text{Sp} K/2) F_{11} &= \text{ch}(\beta R/2) + Q \text{sh}(\beta R/2), \\ \exp(\beta \text{Sp} K/2) F_{12} &= -2R^{-1} K_{12} \text{sh}(\beta R/2), \\ \exp(\beta \text{Sp} K/2) F_{21} &= -2R^{-1} K_{21} \text{sh}(\beta R/2), \\ \exp(\beta \text{Sp} K/2) F_{22} &= \text{ch}(\beta R/2) - Q \text{sh}(\beta R/2). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $Q \equiv (K_{22} - K_{11})R^{-1}$, причем [7]

$$\text{Sp} F = 2 \exp(-\beta \text{Sp} K/2) \text{ch}(\beta R/2),$$

$$\det F = \exp(-\beta \text{Sp} K) = \exp[-\beta U(1 - \delta_{n1})], \quad \beta \equiv 1/kT,$$

где $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \approx 0.86 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ — постоянная Больцмана.

Вычисление конкретных КФ естественно начать с КФ

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv (1/\sqrt{N}) \sum_k \langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle = (1/\sqrt{N}) \sum_j \langle \hat{h}_j \hat{p}_j \rangle \\ &= (1/\sqrt{N}) \sum_j \langle \hat{C}_{j\downarrow}^+ \hat{C}_{j\uparrow} \rangle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \end{aligned}$$

(т.е. щели). Эту КФ (ею обычно описывают магнитные свойства изучаемой системы) легко вычислить из системы двух алгебраических уравнений для КФ $\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle$ и

$\langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle$ с помощью ПАМ [5]. Они равны

$$\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle = F_{12}/\text{inv} F, \quad (12)$$

$$\langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle = (1 + F_{11})/\text{inv} F. \quad (13)$$

Здесь

$$\text{inv} F \equiv 1 + \text{Sp} F + \det F,$$

$$\langle \dots \rangle \equiv \text{Sp}[\exp(-\beta H) \dots] / \text{Sp}[\exp(-\beta H)].$$

Уравнения для КФ легко написать с помощью ПАМ [5], имея в виду базисные операторы \hat{p}_k и \hat{h}_{-k}^+ рассматриваемой задачи (см. УД (7)).

Например, уравнение для первой КФ $\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle$

$$\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle = \langle \hat{p}_k(\beta) \hat{h}_{-k} \rangle = F_{11} \langle \hat{p}_k \hat{h}_{-k} \rangle + F_{12} \langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle,$$

где $\hat{A}[\beta] \equiv \exp(\beta H) \hat{A} \exp(-\beta H)$ — „одетый“ оператор, он не равен оператору $\hat{A}(t)$.

Аналогичным образом пишется уравнение и для второй КФ $\langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle &= 1 - \langle \hat{h}_{-k} \hat{h}_{-k}^+ \rangle = 1 - \langle \hat{h}_{-k}^+(\beta) \hat{h}_{-k} \rangle \\ &= 1 - F_{21} \langle \hat{p}_k \hat{h}_{-k} \rangle + F_{22} \langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle. \end{aligned}$$

Решения этих двух уравнений — выражения (12) и (13). Для случая операторного базиса большей мерности (трех-, четырехмерного и т.д.) уравнения пишутся по аналогичной схеме (см. в [5] раздел 2.4, формула (2.4.1)).

В случае альтернантных кристаллических решеток удобно сразу прибегнуть к масштабному преобразованию вида $k_\alpha \rightarrow \bar{k}_\alpha \equiv a k_\alpha$ (где $\alpha = 1, \dots, D$), при котором исходные интегралы

$$\begin{aligned} (1/N) \sum_k (\dots) &\rightarrow \int_{\omega_k} (d\mathbf{k}/|\omega_k|) (\dots) \\ &\equiv \prod_{\alpha=1}^D \left[\int_{-\pi/a}^{\pi/a} (dk_\alpha / (2\pi/a)) \right] (\dots) \end{aligned}$$

(где ω_k — собственно ячейка, т.е. первая зона Бриллюэна, которая для этих типов решеток задается условиями $-(\pi/a) \leq k_\alpha \leq (\pi/a)$ и имеет объем $|\omega_k| = (2\pi/a)^D$) переходят в безразмерные интегралы

$$\prod_{\alpha=1}^D \left[\int_{-\pi}^{\pi} (d\bar{k}_\alpha / 2\pi) (\dots) \right] = \prod_{\alpha=1}^D \left[\int_0^\pi (d\bar{k}_\alpha / \pi) \right] (\dots)$$

по ячейке $-\pi \leq \bar{k}_\alpha \leq \pi$ с объемом $(2\pi)^D$.

Используя матричные элементы (11) F -матрицы, можно из КФ $\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle$ извлечь уравнение для щели $\Delta \equiv S$ (щель S входит в выражение для R')

$$1 = \frac{1}{2N} \sum_k \frac{1}{R'} \left\{ \frac{\text{sh}(\theta R')}{\text{ch}[(\beta \text{Sp} K)/2] + \text{ch}(\theta R')} \right\} \quad (14)$$

и уравнение для критической безразмерной температуры $\theta_c \equiv \beta_c U = U/kT_c$

$$1 = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\xi_{\mathbf{k}}|} \left\{ \frac{\text{sh}(\theta_c |\xi_{\mathbf{k}}|)}{\text{ch}[(\beta_c \text{Sp } K)/2] + \text{ch}(\theta_c |\xi_{\mathbf{k}}|)} \right\}, \quad (15)$$

которое получается из (14) в случае, когда щель S обращается в нуль.

Здесь приняты следующие обозначения: $\theta \equiv \beta U$ — безразмерная температура, $R' \equiv (\xi_{\mathbf{k}}^2 + S^2)^{1/2}$,

$$\xi_{\mathbf{k}} \equiv (1/2) + (t_{\mathbf{k}}/U) = (1/2) - 2\kappa \sum_{\alpha=1}^D \cos(ak_{\alpha})$$

— безразмерная затравочная зона, a — постоянная решетки, D — мерность решетки (рассматриваются одномерная, двумерная и трехмерная решетки), $\kappa \equiv t/U$. Формулы (14) и (15) записаны для общего случая заполнения исходной ns -зоны $0 \leq n \leq 2$.

4. Вычисление энергии кристалла

ПАМ позволяет очень просто вычислить и любые другие КФ, например те, которые нужны для расчета энергии изучаемой системы. Первая система уравнений пишется для КФ $\langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle$ и $\langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \rangle$. Ее решение для первой из этих двух КФ есть [5]

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} [\det F + F_{11}] / \text{inv } F = \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle \equiv n_{\uparrow}. \quad (16)$$

КФ $\langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ далее не понадобится.

Вторая система уравнений пишется для следующих двух КФ: $\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle$ и $\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \rangle$. Решение этой системы для первой из указанных КФ (вторая КФ опять не используется) есть [5]

$$\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle = \sigma_1 / \sigma,$$

$$\sigma = \text{inv } F$$

$$= 2 \exp\left(-\frac{\beta \text{Sp } K}{2}\right) \left[\text{ch}\left(\frac{\beta \text{Sp } K}{2}\right) + \text{ch}(\beta UR') \right] \neq 0,$$

$$\sigma_1 = (F_{11} + \det F) \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle + \Delta^* F_{12}.$$

Здесь во избежание путаницы обычно используемые в формулах Крамера греческие буквы $\Delta, \Delta_1, \Delta_2, \dots$ заменены на греческие буквы $\sigma, \sigma_1, \sigma_2, \dots$ (такая замена делается только в формулах Крамера, не путать их со спиновыми переменными σ).

Первая КФ позволяет получить четырехоператорную часть гамильтониана (4). Действительно, можно после-

довательно записать

$$\begin{aligned} -U \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle &= -(U/\sqrt{N}) \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= -(U/4) \sum_{\mathbf{k}} \{ (1/N) [\exp(-\beta \text{Sp } K/2) + \Phi_1] \\ &\quad \times [\exp(-\beta \text{Sp } K/2) + \Phi_1] \\ &\quad + (2|\Delta|^2/R') \Phi_2 \text{sh}(\beta UR') \} / \Phi_2^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_1 &\equiv \text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR'), \\ \Phi_2 &\equiv \text{ch}(\beta \text{Sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR'). \end{aligned}$$

Теперь можно получить общее выражение для искомой энергии, приходящейся на одну ячейку, которая есть среднее значение, например, гамильтониана (4) для случая $0 \leq n \leq 2$:

$$\begin{aligned} E &= \langle H/N \rangle \\ &= (1/N) \left[U \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} (\langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle + \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle) \right] \\ &\quad - (U/N) \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Отдельные слагаемые в этом выражении имеют вид

$$\begin{aligned} (1/N) \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle &= (1/2N) \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR') + \exp(-\beta \text{Sp } K/2)}{\text{ch}(\beta \text{Sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR')}, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$Q \equiv -\left(\frac{1}{2} + \frac{t_{\mathbf{k}}}{U}\right) / R', \quad \text{Sp } K = U(1 - \delta_{n1}),$$

$$\begin{aligned} (1/N) \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle &= (1/2N) \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \frac{\text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR') + \exp(\beta \text{Sp } K/2)}{\text{ch}(\beta \text{Sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR')}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} -(U/N) \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle &= -(U/2N) |\Delta|^2 \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{R'} \frac{\text{sh}(\beta UR')}{\text{ch}(\beta \text{Sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR')}. \end{aligned} \quad (21)$$

Из (21) видно, что в момент исчезновения щели ($\Delta = 0$) в энергетическом спектре элементарных возбуждений (экситонов) энергия их образования (21) обращается в нуль. Таким образом, энергетически выгодным для этой бозонной системы оказывается случай $\Delta \neq 0$, поскольку тогда полная энергия понижается из-за отрицательности энергии образования экситонов, хотя кинетическая энергия ($t_{\mathbf{k}} + U/2$) (см. (6)) свободных электронов и дырок

в кристаллическом поле у этой системы электронов и дырок теперь выше, чем кинетическая энергия t_k свободных электронов в исходной системе (т.е. в энергетическом плане снова имеется полная аналогия с теорией БКШ).

5. Основное состояние кристалла

Особое место занимает случай нулевой температуры, соответствующий основному состоянию рассматриваемого кристалла. Для анализа этого случая нужно выяснить пределы гиперболических комбинаций в правых частях уравнений (19)–(21) при $\beta \rightarrow \infty$. Асимптотика этих выражений при условии $(1/2) - R' < 0$ имеет вид

$$(1/N) \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle \approx (1/2N) \sum_{\mathbf{k}} (1 + Q) \gamma_{\mathbf{k}}, \quad (22)$$

$$(1/N) \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle \approx (1/2N) \sum_{\mathbf{k}} (1 + Q) t_{\mathbf{k}}, \quad (23)$$

$$-(U/N) \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle \approx -(U/N) |\Delta|^2 (1/2) \sum_{\mathbf{k}} (1/R'). \quad (24)$$

В обратном же случае — при $(1/2) - R' > 0$ — выражения (22) и (24) обращаются в нуль, а выражение (23) в этом случае дает среднее значение зонной энергии $(1/N) \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \equiv \langle t_{\mathbf{k}} \rangle$.

Таким образом, для энергии основного состояния, приходящейся на одну ячейку кристалла, получается выражение

$$\begin{aligned} \langle H/N \rangle_0 &\equiv E_0 \\ &= U \left\{ \prod_{\alpha=1}^D \left[\int_0^{\bar{k}_F} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \left[\frac{1}{2} - 2\kappa (\cos \bar{k}_x + \cos \bar{k}_y + \cos \bar{k}_z) \right] \right. \\ &\quad \left. \times (1 + Q) - |\Delta|^2 \prod_{\alpha=1}^D \left[\int_0^{\bar{k}_F} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{1}{2R'} \right\}, \quad (25) \end{aligned}$$

где интегрирование по \bar{k}_{α} ведется до значения $\bar{k}_{\alpha} = \bar{k}_F$ (см. далее).

Здесь величина $|\Delta|^2 \equiv S^2$, т.е. квадрат ширины щели при нулевой температуре, вычисляется из трансцендентного уравнения

$$\prod_{\alpha=1}^D \left[\int_0^{\bar{k}_F} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \left\{ \left[\frac{1}{2} - 2\kappa \sum_{\alpha=1}^D \cos \bar{k}_{\alpha} \right]^2 + |\Delta|^2 \right\}^{-1/2} = 2. \quad (26)$$

Если поверхность Ферми есть сфера, то ее радиус дается выражением $k_F = [6\pi^2 n/g]^{1/3}$, где $n \equiv N_e/V = N_e/(|\omega_r|N_{\text{cell}})$ — плотность электронов, V — объем системы, $g = 2(2l + 1)$ — кратность вырождения уровня свободного атома, из которого в кристалле образовалась

данная энергетическая ps -зона, т.е. для s -зоны $l = 0$, $g = 2$. Если далее считать, что на каждый узел (атом) приходится один электрон, то $N_e/N_{\text{cell}} = 1$, и тогда $n = 1/|\omega_r| = 1/8$, так как $|\omega_r||\omega_k| = (2\pi)^3$, а $|\omega_k| = \pi^3$. Тогда $ak_F \equiv \bar{k}_F = (3\pi^2/8)^{1/3} \approx 1.55$.

6. Численный расчет поведения щели и температуры ее исчезновения

Поскольку нам неизвестны надежные экспериментальные данные по измерению электросопротивления ПК-фазы кальция (по этому вопросу см. работу [2] и ссылки в ней), мы решили аналитически по нашей методике проверить поведение щели и критической температуры в кристалле кальция с ПК-решеткой, т.е. численно решались многопараметрические трансцендентные уравнения для случая половинного ($\text{Sp } K = 0$) заполнения зоны, а именно уравнение для щели $\Delta = S$ (входит в $R' \equiv (\xi_{\mathbf{k}}^2 + S^2)^{1/2}$, см. уравнение (14))

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{R'} \left\{ \frac{\text{sh}(\theta R')}{\text{ch}[(\beta \text{Sp } K)/2] + \text{ch}(\theta R')} \right\} \Big|_{n=1} \\ &= \frac{1}{2\pi^D} \int_0^{\pi} dx dy dz \frac{1}{R'} \text{th} \left(\frac{1}{2} \theta R' \right) \quad (27) \end{aligned}$$

и уравнение для критической температуры $\theta_c \equiv \beta_c U = U/kT_c$ (см. уравнение (15))

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\xi_{\mathbf{k}}|} \left\{ \frac{\text{sh}(\theta_c |\xi_{\mathbf{k}}|)}{\text{ch}[(\beta_c \text{Sp } K)/2] + \text{ch}(\theta_c |\xi_{\mathbf{k}}|)} \right\} \Big|_{n=1} \\ &= \frac{1}{2\pi^D} \int_0^{\pi} dx dy dz \frac{1}{|\xi_{\mathbf{k}}|} \text{th} \left(\frac{1}{2} \theta_c |\xi_{\mathbf{k}}| \right). \quad (28) \end{aligned}$$

Для основного состояния кристалла, т.е. для случая $\theta \rightarrow \infty$, формулы (27) и (28) примут соответственно вид (при $(1/2) - R' < 0$)

$$1 = \frac{1}{2\pi^D} \int_0^{x_{\text{FYFZF}}} dx dy dz (1/R'), \quad (29)$$

$$1 = \frac{1}{2\pi^D} \int_0^{x_{\text{FYFZF}}} dx dy dz (1/|\xi_{\mathbf{k}}|). \quad (30)$$

7. Обсуждение результатов

Численные расчеты поведения щели и температуры ФП металл–экситонный изолятор по формулам (27) и (28) проводились для одно-, дву- и трехмерных решеток. Результаты этих расчетов представлены на

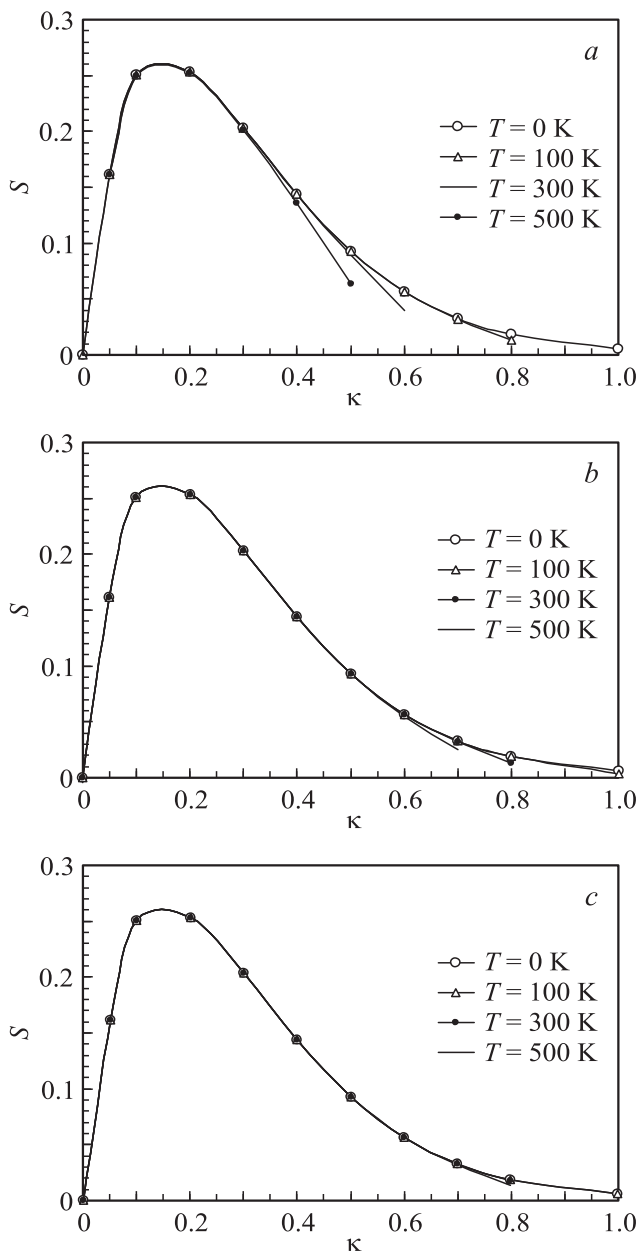


Рис. 1. Зависимости щели S от переменной κ для трехмерного кристалла при различных температурах в безразмерных координатах. $U = 1$ (a), 3 (b), 5 eV (c).

рис. 1–4. Ошибка численного решения точных уравнений составляет не более половины процента. Щель S и температура перехода θ_c рассматривались в виде двухпараметрических функций (параметры U и T) одной независимой переменной $\kappa \equiv t/U$, поскольку именно с этой переменной связан фактический учет наличия кристаллической решетки. При $\kappa = 0$ вообще нет никакой решетки, а уравнения вырождаются в простые алгебраические соотношения. При $\kappa = 1$ кинетическая энергия t (точнее, энергия перескока электрона на ближайший узел) и интенсивность взаимодействия U электронов на одном узле оказываются равными, и поэтому условий

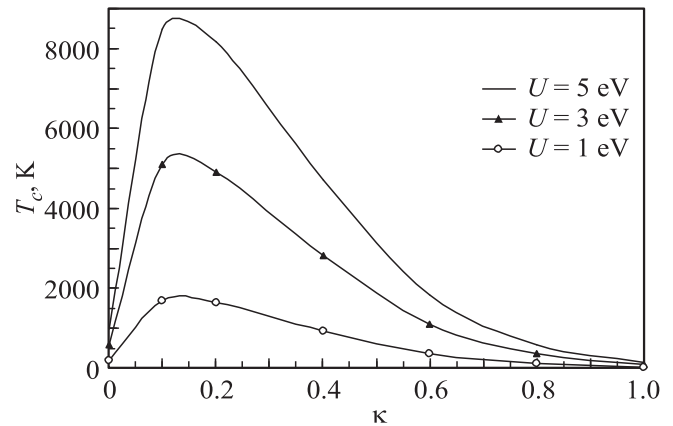


Рис. 2. Зависимость температуры T_c исчезновения щели от переменной κ для трехмерного кристалла.

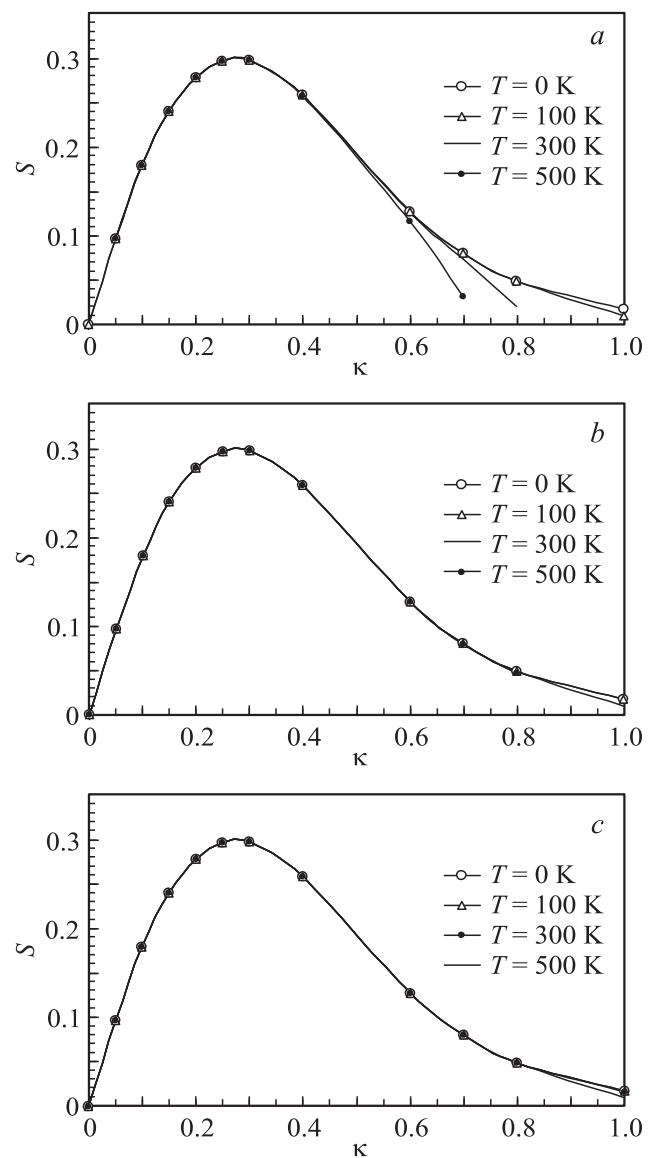


Рис. 3. Зависимости щели S от переменной κ для одномерного кристалла при различных температурах в безразмерных координатах. $U = 1$ (a), 3 (b), 5 eV (c).

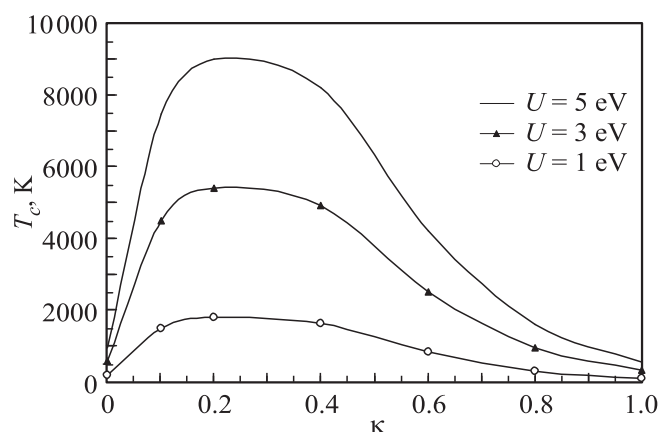


Рис. 4. Зависимость температуры T_c исчезновения щели от переменной κ для одномерного кристалла.

для ФП снова нет. Значение интеграла перескока t в расчетах бралось равным 0.3 eV, а величина взаимодействия U электронов (с разными спинами) на одном узле решетки менялась от 1 до 10 eV, но результаты расчетов приведены только для трех значений $U = 1, 3, 5$ eV. Надежных данных для внутренних параметров t и U модели Хаббарда, насколько нам известно, в литературе нет (см. [2,8–10]). Поэтому мы решили считать κ отдельной независимой переменной, изменяющейся в пределах $0 \leq \kappa \leq 1$, а параметр U менять только в аргументе гиперболического тангенса $\text{th}(\dots)$. Таким образом, по нашим аналитическим расчетам, как это видно из рисунков, трехмерный кристалл Са с ПК-решеткой существует только в виде экситонного изолятора при всех температурах, при которых он вообще существует еще в виде кристалла.

8. Заключение

Поскольку в расчетах не использовались конкретные свойства Са, выводы относительно его перехода в экситонный изолятор должны оставаться справедливыми (разумеется, при соответствующих условиях) и для всех кристаллов с ПК-решеткой (например, для полония ${}_{209}\text{Po}^{84} \equiv {}_A\text{Po}^Z$).

В литературе имеется [11] точный аналитический расчет по поводу возможности существования ФП моттовского типа изолятор–металл в одномерном кристалле, находящемся в основном состоянии и описываемом именно гамильтонианом Хаббарда (с половинным заполнением зон), который показал, что при любых конечных значениях энергии U взаимодействия его электронов в этой системе нет ФП изолятор–металл (это состояние является металлическим лишь при $U = 0$). Мы (с целью проверки согласованности результатов нашей схемы расчетов с результатом точного расчета) провели такой же расчет по нашей методике, но, разумеется, для обратного моттовского ФП металл–изолятор. По нашим

расчетам такой кристалл при тех же условиях и $U \neq 0$ остается, как и трехмерный кристалл, экситонным изолятором, что вполне согласуется с выводом работы [11] об отсутствии ФП моттовского типа изолятор–металл.

Расчеты проводились для трехмерного, двумерного и одномерного кристаллов при температурах $0 \leq T \leq 500$ К и $U = 1, 3, 5$ eV (значение U изменялось только в аргументе гиперболического тангенса $\text{th}(\theta R'/2)$, где $\theta \equiv \beta U$). Однако, чтобы не увеличивать объем статьи, графические результаты расчетов для двумерных кристаллов здесь не приводятся.

Значения рассчитываемых трансцендентных интегралов следующие: $2\pi^3 \approx 62.012$ — значение трехмерного интеграла, $2\pi^2 \approx 19.739$ — значение двумерного интеграла, $2\pi \approx 6.283$ — значение одномерного интеграла.

Материал работы докладывался на семинаре по теоретической физике в Российском федеральном ядерном центре–Всероссийском научно-исследовательском институте экспериментальной физики (РФЯЦ–ВНИИЭФ).

Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **236**, 238 (1963).
- [2] В.Е. Фортов, А.М. Молодец, В.И. Постнов, Д.В. Шахрай, К.Л. Коган, Е.Г. Максимов, А.В. Иванов, М.В. Магницкая. Письма в ЖЭТФ **79**, 425 (2004).
- [3] H. Shiba. Prog. Theor. Phys. **48**, 2171 (1972).
- [4] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 637 с.
- [5] М.Ф. Сарры. УФН **161**, 11, 47 (1991).
- [6] Д. Пайнс. Проблема многих тел. ИИЛ, М. (1963). 191 с.
- [7] Р. Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1978). 408 с.
- [8] H.L. Skriver. Phys. Rev. Lett. **49**, 1768 (1982).
- [9] R.A. Stager, H.G. Drickamer. Phys. Rev. **131**, 2524 (1963).
- [10] K.J. Dunn, F.P. Bundy. Phys. Rev. B **24**, 1643 (1981).
- [11] E.H. Lieb, F.Y. Wu. Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).