

УДК 539.2.01

ФИЗИКА

Ю. П. ИРХИН

УЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В МЕТОДЕ ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

(Представлено академиком С. В. Вонсовским 16 VIII 1971)

1. Как известно, члены гамильтониана, зависящие в координатном представлении от координат $1, 2, \dots, n$ частиц, в представлении вторичного квантования могут содержать произведения не более, чем $2, 4, \dots, 2n$ недиагональных операторов вторичного квантования соответственно.

В настоящей работе мы покажем, что учет многоэлектронной корреляции в системе n частиц (в частности, паулевской для фермионов) может быть осуществлен путем удержания и дальнейшего рассмотрения всех $2n$ операторов вторичного квантования как недиагонального, так и диагонального типов.

В обычных обозначениях гамильтониан системы n электронов имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n [\varepsilon(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}. \quad (1)$$

Для конкретности будем далее рассматривать электроны в кристалле, исходя из приближения сильной связи. Тогда

$$\varepsilon(\mathbf{r}_i) = p_i^2/(2m) + U(\mathbf{r}_i), \quad (2)$$

$$V(\mathbf{r}_i) = V_{\text{кр}}(\mathbf{r}_i) - U(\mathbf{r}_i), \quad (3)$$

где $V_{\text{кр}}$ — периодический потенциал кристалла, а $U(\mathbf{r}_i)$ — потенциал атомного типа.

Ограничиваясь для простоты рассмотрением только s -состояний, будем в представлении узлов иметь некоторое распределение n электронов по N узлам решетки, в котором имеется n_0 незанятых, n_1 однократно занятых и n_2 двукратно занятых узлов ($n_1 + 2n_2 = n$). Полную волновую функцию такой системы электронов можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \Psi_{\lambda_1 \dots \lambda_{n_1+n_2}}^{n_1 n_2} (\rho_1 \dots \rho_{n_1} \rho_{n_1+1} \dots \rho_{n_1+1}^{\prime} \dots \rho_{n_1+n_2}^{\prime}) = \\ & = \sqrt{\frac{2^{n_2}}{n!}} \sum_{P'} (-1)^{P'} P' \prod_{i=1}^{n_1} \psi_{\lambda_i}(\rho_i) \prod_{j=n_1+1}^{n_1+n_2} \psi_{\lambda_j}(\rho_j^{\prime}), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\lambda = \nu\sigma$ (ν — номер узла, σ — z -проекция спина),

$$\Psi_{\nu}(\rho\rho') = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\nu/2}(\rho) \Psi_{\nu-1/2}(\rho') - \Psi_{\nu-1/2}(\rho) \Psi_{\nu/2}(\rho')]^*,$$

* В общем случае двухэлектронной конфигурации

$$\Psi_{SL\mu M}(l^2) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 m_1 m_2} C_{1/2 \sigma_1, 1/2 \sigma_2}^{S\mu} C_{l m_1, l m_2}^{LM} \Psi_{l m_1 \sigma_1}(\rho_1) \Psi_{l m_2 \sigma_2}(\rho_1'),$$

что для нашего случая 1S -терма совпадает с написанным в тексте (4).

P' означает перестановку координат электронов на разных узлах и $\rho = r, s$. При этом функции $\psi_\lambda(\rho)$ и $\psi_\nu(\rho\rho')$ удовлетворяют одно и двухэлектронному уравнению Шредингера

$$\varepsilon(r_i)\psi_\lambda(\rho_i) = \varepsilon_\lambda\psi_\lambda(\rho_i), \quad (5)$$

$$\left[\varepsilon(r_j) + \varepsilon(r'_j) + \frac{e^2}{|r_j - r'_j|} \right] \psi_\nu(\rho_j\rho'_j) = E_\nu^{(2)}\psi_\nu(\rho_j\rho'_j). \quad (6)$$

Вычисляя матричные элементы (1) с помощью (4), переходя затем к представлению вторичного квантования и используя свойства симметрии относительно перестановок координат частиц и индексов λ_i и ν_j , получаем

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{n_1 n_1 \sigma_1} \left\{ \sum_{\nu_1 \sigma_1} \varepsilon_{\lambda_1} \alpha_{\lambda_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1} - 1, n_{1-\sigma_1}, n_2) \alpha_{\lambda_1} - \right. \\ & + \sum_{\nu_1} E_\nu^{(2)} A_{\nu_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1}, n_{1-\sigma_1}, n_2 - 1) A_{\nu_1} + \\ & + \sum_{\nu_1 \nu'_1 \sigma_1} V_{11}(\nu_1 \nu'_1) \alpha_{\nu_1 \sigma_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1} - 1, n_{1-\sigma_1}, n_2) \alpha_{\nu'_1 \sigma_1} - \\ & - 2 \sum_{\nu \nu_1 \sigma_1} V_{22}(\nu_1 \nu'_1) \alpha_{\nu_1 \sigma_1}^+ A_{\nu_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1}, n_{1-\sigma_1} - 1, n_2 - 1) A_{\nu_1} \alpha_{\nu'_1 \sigma_1} + \\ & + \sqrt{2} \sum_{\nu_1 \nu'_1 \sigma_1} (-1)^{1/2 - \sigma_1} V_{12}(\nu_1 \nu'_1) \alpha_{\nu_1 \sigma_1}^+ \alpha_{\nu'_1 \sigma_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1} - 1, n_{1-\sigma_1} - 1, n_2) A_{\nu_1} + \\ & - \sqrt{2} \sum_{\nu_1 \nu'_1 \sigma_1} (-1)^{1/2 - \sigma_1} V_{21}(\nu_1 \nu'_1) A_{\nu_1}^+ \hat{\Phi}(n_{1\sigma_1}, n_{1-\sigma_1}, n_2 - 1) \alpha_{\nu_1 \sigma_1} \alpha_{\nu'_1 \sigma_1} \\ & \left. (n_{1\sigma'} = n_{1\sigma} + 1, \quad n_{2'} = n_2 - 1) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $V_{ij}(\nu_1 \nu'_1)$ — матричные элементы кристаллического потенциала (3) на функциях (5) и (6) (индекс 1 соответствует (5) и 2 — (6)). Операторы $\alpha_{\nu\sigma}$, A_ν и $\alpha_{\nu\sigma}^+$, A_ν^+ есть операторы уничтожения и рождения одиночных электронов и пар на узле ν , причем с обычными электронными операторами они связаны следующим образом ⁽²⁾:

$$\begin{aligned} \alpha_{\nu\sigma} &= a_{\nu\sigma} (1 - n_{\nu-\sigma}), & \alpha_{\nu\sigma}^+ &= a_{\nu\sigma}^+ (1 - n_{\nu-\sigma}), \\ A_\nu &= a_{\nu-1/2} a_{\nu 1/2}, & A_\nu^+ &= a_{\nu 1/2}^+ a_{\nu-1/2}^+. \end{aligned} \quad (8)$$

Наконец, функция $\hat{\Phi}(n_{1\sigma}, n_{1-\sigma}, n_2)$ имеет вид

$$\begin{aligned} & \hat{\Phi}(n_{1\sigma}, n_{1-\sigma}, n_2) = \\ & = \frac{1}{n_{1\sigma}! n_{1-\sigma}! n_2!} \sum_{\{\nu\} \{\mu\} \{\zeta\}} \prod_{i \in \{\nu\}} \alpha_{\nu_i \sigma}^+ \prod_{j \in \{\mu\}} \alpha_{\nu_j - \sigma}^+ \prod_{k \in \{\zeta\}} A_{\nu_k}^+ \prod_{\bar{k}} A_{\nu_k} \prod_{\bar{j}} \alpha_{\nu_j - \sigma} \prod_{\bar{i}} \alpha_{\nu_i \sigma} \end{aligned} \quad (9)$$

и представляет диагональные произведения операторов вторичного квантования $\prod$ означает произведение $\prod$ с обратным расположением сомножителей, а $\sum_{\{\nu\}}$ — суммирование по всему набору переменных $\{\nu\}$, имею-

щемуся в произведении). В гамильтониане (7) первые два члена соответствуют диагональным энергиям, а остальные — переносу электронов между 1) пустыми узлами, 2) занятыми однократно, 3) уничтожению и 4) рождению пар. Выражение (7) отличается от имеющихся в первых работах Хаббарда ⁽³⁾ записью членов переноса, в которой явно учтено различие вероятности перехода электронов для свободных и занятых узлов, обусловленное, в частности, различием функций (5) и (6). В этом

отношении (7) соответствует работе Хаббарда ⁽⁴⁾, а также работам ^(5, 6). Операторы перехода Хаббарда $X_v(\gamma\gamma')$ следующим образом связаны с нашими операторами (0 означает незапоятое состояние)

$$\begin{aligned} X(\sigma 0) &= (-1)^{1/2+\sigma} a_{-\sigma} A^+, & X(\sigma 2) &= a_{\sigma}^+ A, \\ X(0\sigma) &= (-1)^{1/2+\sigma} A a_{-\sigma}^+, & X(2\sigma) &= A^+ a_{\sigma}. \end{aligned} \quad (10)$$

Однако (7) отличается и от последних цитированных работ наличием функций $\hat{\Phi}(n_{1\sigma}, n_{1-\sigma}, n_2)$. При вычислении матричных элементов (7) с соответствующими вторично квантованными (и нормированными) волновыми функциями все $\hat{\Phi}(n_{1\sigma}, n_{1-\sigma}, n_2)$ обращаются в 1. Если же мы хотим провести все вычисления в операторном виде, как это делается, например, в методе функции Грина, то преждевременное опускание функций $\hat{\Phi}$ может привести к потере перестановочной антисимметрии, которая при явном использовании волновых функций осуществляется этими последними. Роль функций $\hat{\Phi}(n_{1\sigma}, n_{1-\sigma}, n_2)$ ясно выступает при рассмотрении сумм по узлам в (7). В обычной схеме, где $\hat{\Phi}$ отсутствует, $\sum_{(v_1 v_1')}$ в членах переноса распространены по всем узлам, в нашей записи, в силу антисимметрии перестановок операторов a_v , суммирование фактически ограничено наличием произведения других операторов a_v и A_v , индексы которых не могут быть одинаковы.

2. В качестве иллюстрации рассмотрим сначала более простой случай отсутствия двоек $n_2 = 0$ и полной намагниченности $n_{1\sigma} = n_{1-1/2}$, $n_{1-\sigma} = 0$ и $n = n_{1-1/2}$ (индекс $1/2$ далее опускаем). Тогда

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'$$

$$= \sum_{v_1} \varepsilon_{v_1} a_{v_1}^+ \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) a_{v_1} + \sum_{v_1 v_1'} V_{11}(v_1 v_1') a_{v_1}^+ \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) a_{v_1'}. \quad (11)$$

Для нахождения спектра применим метод двухвременных температурных функций Грина ⁽⁷⁾.

$$E \langle\langle a_v | a_{v'}^+ \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [a_v, a_{v'}^+]_+ \rangle + \langle\langle [a_v, \hat{\mathcal{H}}]_- | a_{v'}^+ \rangle\rangle. \quad (12)$$

Вычисляя коммутаторы и учитывая, что

$$\left[a_{v\sigma}, \prod_{i=1}^n a_{v_i \sigma_i}^+ \right] = \sum_{i'=1}^n \delta_{v_i v_i'} (-1)^{i'-1} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq i')}}^n a_{v_i \sigma_i}^+, \quad (13)$$

получаем

$$\begin{aligned} [E - \varepsilon_v \langle \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) \rangle_{N-1}] \langle\langle a_v | a_{v'}^+ \rangle\rangle &= \frac{1}{2\pi} \delta_{vv'} + \\ + \sum_{v_1} V_{11}(v_1 v_1') \langle \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) \rangle_{N-2} \langle\langle a_{v_1} | a_{v'}^+ \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

В (14) использовано расщепление Хаббарда, при котором усреднение на разных узлах производится независимо.

Вычислим теперь среднее значение функций $\hat{\Phi}(n_1, 0, 0)$, входящие в (14), $n > 1$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) \rangle_{N-1} &= \frac{1}{(n-1)!} \sum_{v_2 \dots v_n (\neq v_1)} \left\langle c(n_2 \dots n_N) \right| \prod_{i=2}^n a_{v_i}^+ \prod_{i=n}^2 a_{v_i} \left| \times \right. \\ \times c(n_2 \dots n_N) \rangle &= \frac{1}{(n-1)!} \frac{(n-1)! (N-n)!}{(N-1)!} \sum_{v_2 \neq \dots \neq v_n (\neq v_1)} 1 = \frac{(N-n)! (N-1)!}{(N-1)! (N-n)!} = 1. \end{aligned} \quad (15)$$

$$\langle \hat{\Phi}(n-1, 0, 0) \rangle_{N-2} = \langle \Phi(n-1, 0, 0) \rangle_{N-1} - \langle n \rangle \langle \hat{\Phi}(n-2, 0, 0) \rangle_{N-2} = 1 - \langle n \rangle = 1 - n/N. \quad (16)$$

При вычислении (15) и (16) мы использовали обычное условие нормировки для вторичнооквантованных функций $c(n_1, \dots, n_N)$

$$\sum_{\{v\}} |c(n_{v_1}, \dots, n_{v_N})|^2 = \frac{n! (N-n)!}{N!}, \quad (17)$$

соответствующее числу возможных распределений n электронов по N узлам решетки.

Подставляя (15) и (16) в (14) и переходя в фурье-представлению, имеем, $\bar{n} = \langle n \rangle$,

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}=\{\mathbf{v}-\mathbf{v}'\}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{h}} \langle a_{\mathbf{v}} | a_{\mathbf{v}'}^+ \rangle = \frac{1}{2\pi N} \frac{1}{E - \varepsilon - (1 - \bar{n}) V_{11}(\mathbf{k})}, \quad (18)$$

где

$$V_{11}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}=\{\mathbf{v}-\mathbf{v}'\}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{h}} V_{11}(\mathbf{h}). \quad (19)$$

Полнос функции Грина (18) дает эффективный спектр электронов с учетом корреляции

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon + (1 - \bar{n}) V_{11}(\mathbf{k}). \quad (20)$$

Отличие (20) от предыдущих результатов^(5, 6) заключается в наличии множителя $1 - \bar{n}$, означающего, что эффективная ширина полосы электронов падает с увеличением концентрации электронов. При этом ее обращение в нуль происходит при $\bar{n} = 1$, $n = N$, т. е. при заполнении всех узлов, в противоположность результатам^(5, 6), где такой эффект наблюдается на этап позже, а именно при $\bar{n} = 2$. Настоящий результат соответствует тому, что в приближении сильной связи с учетом корреляции вероятность переноса электрона между узлами пропорциональна среднему числу свободных узлов $\bar{n}_0 = 1 - \langle n \rangle = 1 - \bar{n}$ ^{*}.

Вполне аналогично можно провести вычисления и с полным гамильтонианом (7) при наличии n_{1+} , n_{1-} одиночных электронов и n_2 двоек.

Приведем в заключение результат этих вычислений:

$$E_{\sigma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon_{\sigma} + E^{(2)} - \varepsilon_{-\sigma} + \bar{n}_0 (1 - \bar{n}_{-\sigma}) V_{11}(\mathbf{k}) + \bar{n}_{-\sigma} V_{22}(\mathbf{k})] \pm \frac{1}{2} [(\varepsilon_{\sigma} - E^{(2)} + \varepsilon_{-\sigma} + \bar{n}_0 (1 - \bar{n}_{-\sigma}) V_{11}(\mathbf{k}) - \bar{n}_{-\sigma} V_{22}(\mathbf{k}))^2 + 4\bar{n}_0 \bar{n}_{-\sigma} (1 - \bar{n}_{\sigma}) |V_{12}(\mathbf{k})|^2]^{\frac{1}{2}}. \quad (21)$$

Распространение изложенной здесь простейшей схемы на случай d -электронов, как это делалось в работах^(5, 6), но с существенными исправлениями, сделанными в настоящей работе, может представить интерес для теории переходных металлов.

Институт физики металлов
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
11 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. ² Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ, **50**, 379 (1966). ³ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc., **A**, **276**, 238 (1963) **277**, 237 (1964). ⁴ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc., **A**, **285**, 542 (1965). ⁵ Л. А. Макасимов, К. А. Кикоин, Физ. мет. и металловед., **28**, 43 (1969). ⁶ А. Л. Зиличхис, Ю. П. Ирхин, ФТТ, **12**, 1981 (1970). ⁷ Д. Н. Зубарев, УФН, **71**, 7 (1960). ⁸ Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, ЖЭТФ, **52**, 1603 (1967).

* Такой же результат для случая антиферромагнетика фактически был получен в⁽⁸⁾ при явном использовании в расчете волновых функций.