

# Влияние энтропийного вклада в свободную энергию сильно коррелированных систем при описании фазовых переходов в рамках теории динамического среднего поля

© С.Л. Скорняков<sup>1,2</sup>, А.И. Потеряев<sup>1,3</sup>, В.И. Анисимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт квантового материаловедения, Екатеринбург, Россия

E-mail: skornyakovserg@gmail.com

(Поступила в Редакцию 19 января 2015 г.)

На примере однозонной модели Хаббарда исследованы условия необходимости учета энтропийного вклада в свободную энергию, рассчитываемую в рамках теории динамического среднего поля, для корректного описания фазовых переходов в сильно коррелированных системах. Показано, что в случае половинного заполнения различия температурной зависимости разностей внутренних и свободных энергий для диэлектрика и коррелированного металла существенны для низких и малы для высоких температур. Это указывает на важность принятия в рассмотрение энтропии для описания переходов типа металл–диэлектрик под давлением в низкотемпературной области. Выполнено исследование численной стабильности подходов расчета температурной зависимости энтропии, получаемой интегрированием по константе связи и интегрированием отношения теплоемкости к температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 14-22-00004).

## 1. Введение

Физические системы с сильными кулоновскими корреляциями на протяжении длительного времени находятся в центре внимания специалистов по современной физике конденсированного состояния. Базовой моделью для понимания свойств подобных систем является модель Хаббарда, гамильтониан которой в простейшем случае одного состояния, локализованного на каждом узле решетки, имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (1)$$

где  $t_{ij}$  — интеграл перескока между узлами решетки с номерами  $i$  и  $j$ ;  $U$  — потенциал кулоновского взаимодействия на узле;  $\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}$  ( $\hat{c}_{i\sigma}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона с проекцией спина  $\sigma = \uparrow\downarrow$  на узле  $i$ ;  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i\sigma}$  — оператор числа частиц.

Наиболее развитым подходом, пригодным для исследования всех возможных режимов корреляций в модели (1), определяемых отношением величины кулоновского потенциала к интегралу перескока, является теория динамического среднего поля (Dynamic Mean-Field Theory — DMFT) [1]. Для исследования реальных систем с сильными корреляционными эффектами используется подход LDA+DMFT [2] (комбинация DMFT с приближением локальной электронной плотности LDA — Local Density Approximation). Метод DMFT сформулирован в терминах функций Грина в

формализме Мацубары, что позволяет учитывать не только корреляционные, но и температурные эффекты.

До недавнего времени большинство теоретических работ по исследованию реальных физических систем методом DMFT было посвящено изучению влияния электронных корреляций и температуры на спектральные и магнитные свойства [2]. По мере роста вычислительных ресурсов и развития методов решения уравнений DMFT появилась возможность высокоточного расчета изменений в энергетике при различных внешних воздействиях. Это открыло перспективы исследования влияния корреляционных эффектов на стабильность кристаллических структур, выполнения их оптимизации и определения условий фазовых превращений. Стандартно данные задачи решаются путем анализа энергетического профиля при изменении параметров системы [3]. Под энергией обычно понимается внутренняя энергия, равная сумме кинетического вклада и энергий всех рассматриваемых взаимодействий. Однако физически правильным подходом к решению перечисленных проблем является анализ изменений профиля свободной энергии при изучаемом воздействии. Расчет свободной энергии требует знания энтропии как функции температуры, поэтому вычисление температурной зависимости энтропии представляет собой важную задачу.

Важность учета энтропийного вклада в свободную энергию при изучении процессов, происходящих как в модельных, так и в реальных системах, исследовалась в ряде работ [4–7]. Авторами анализировались

особенности поведения свободной энергии при изменении параметров систем. При этом не затрагивался вопрос о критичности учета энтропийного вклада, т.е. определения участков фазовых диаграмм, в которых пренебрежение данным вкладом не влияет на правильность качественного описания физических свойств, в частности условий фазовых переходов. В каждой из перечисленных работ использовался только один метод расчета энтропии  $S(T)$ . В то же время известно, что существуют различные способы вычисления  $S(T)$ , каждый из которых может иметь преимущества перед другими в зависимости от степени коррелированности электронов и исследуемой температурной области.

Поскольку расчеты термодинамических свойств реальных соединений со многими орбиталями крайне ресурсоемки, важным является ответ на вопрос об условиях, при которых необходимо учитывать энтропийный вклад. Также для обоснованного выбора метода вычисления энтропии, а следовательно, и свободной энергии для каждого участка фазовой диаграммы необходимо иметь представление о ресурсоемкости и численной устойчивости используемых методик расчета.

В настоящей работе проведено исследование необходимости учета энтропийного вклада в свободную энергию при описании фазовых переходов типа металл–диэлектрик на различных масштабах параметра температуры. Выполнен анализ эффективности двух подходов к вычислению энтропии коррелированных систем в рамках DMFT. В качестве объекта исследования была выбрана решетка Бете в пределе бесконечного числа ближайших соседей, описываемая уравнениями однопримесного DMFT. Рассмотрены случаи половинного заполнения для диэлектрического ( $U > 2t$ ) и коррелированного металлического ( $U \sim 2t$ ) состояний. Рассмотрение данных случаев имеет непосредственное отношение к описанию переходов под давлением, поскольку приложение давления меняет ширину зон и эффективно соответствует перенормировке потенциала межэлектронного взаимодействия. Такой подход позволил максимально упростить задачу, одновременно сохраняя все качественные особенности изменений электронной структуры, свободной энергии и энтропии, характерных для реальных соединений с частично заполненными электронными оболочками атомов.

## 2. Детали расчета

Для решетки Бете в пределе бесконечного координационного числа плотность состояний (на спин) невзаимодействующих электронов имеет вид эллипса [8]

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi D} \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{D^2}}, \quad (2)$$

где параметр  $D$  имеет смысл полуширины зоны и связан с интегралом перескока соотношением  $D = 2t$ .

Без ограничения общности рассматривался случай ненулевого перескока только между ближайшими соседями решетки с  $D = 1$ . Поэтому далее все величины, изначально имеющие размерность энергии, предполагаются безразмерными и выражены в единицах  $D$ . Детали замыкания цикла самосогласования DMFT при использовании плотности невзаимодействующих частиц в качестве стартового приближения приведены в работе [8].

Уравнения DMFT решались самосогласованно квантовым методом Монте-Карло с непрерывным временем [9]. Расчеты выполнялись для значений параметра обратной эффективной температуры  $\beta = 1/k_B T$  в интервале 0.1–150. Выборки Монте-Карло состояли из 2000 экземпляров функций Грина, для получения каждого экземпляра использовалось от  $3 \cdot 10^5$  до  $10^6$  шагов метода. Для расчета спектральных функций использовался метод, описанный в работе [10].

Электронная энтропия  $S$  вычислялась в рамках двух подходов. Один из них основан на термодинамическом соотношении

$$C_V(T) = T \left( \frac{\partial S(T)}{\partial T} \right)_V, \quad (3)$$

где  $T$  — температура,  $C_V$  — теплоемкость при фиксированном объеме. Таким образом, энтропия как функция температуры может быть получена путем интегрирования равенства (3). При этом существуют две возможности выбора отрезка интегрирования. В первом случае интегрировать можно в интервале  $[T, \infty)$ , что дает следующий результат:

$$S(T) = S(\infty) - \int_T^\infty \frac{C_V(T')}{T'} dT'. \quad (4)$$

Вторая возможность заключается в выборе интервала  $[0, T]$ , что приводит к выражению

$$S(T) = S(0) - \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'. \quad (5)$$

Константы интегрирования  $S(0)$  и  $S(\infty)$  равны энтропии системы без термических возбуждений и энтропии системы, в которой характерная энергия теплового движения превосходит все другие энергетические масштабы.

Другой подход к вычислению энтропии коррелированной системы заключается в интегрировании по константе связи  $\lambda$ . Поскольку для модели Хаббарда (1) двойная заселенность равна производной свободной энергии по кулоновскому потенциалу, имеем

$$F - F_0 = \int_0^U \langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle_{U'} dU'. \quad (6)$$

Здесь  $F$  обозначает свободную энергию системы при заданном кулоновском потенциале  $U$ , а  $F_0$  соответствует свободной энергии системы невзаимодействующих

электронов ( $U = 0$ ), которая может быть легко вычислена. Коррелятор  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$  вычисляется в ходе процесса Монте-Карло. При переходе к параметрическому интегрированию по безразмерной переменной  $\lambda = U'/U$  формула (6) принимает вид

$$F - F_0 = U \int_0^1 \langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle_\lambda d\lambda. \quad (7)$$

Символ  $\langle \rangle_\lambda$  в (7) обозначает термодинамическое среднее, полученное при значении константы связи  $\lambda$ . По определению

$$F = E - TS, \quad (8)$$

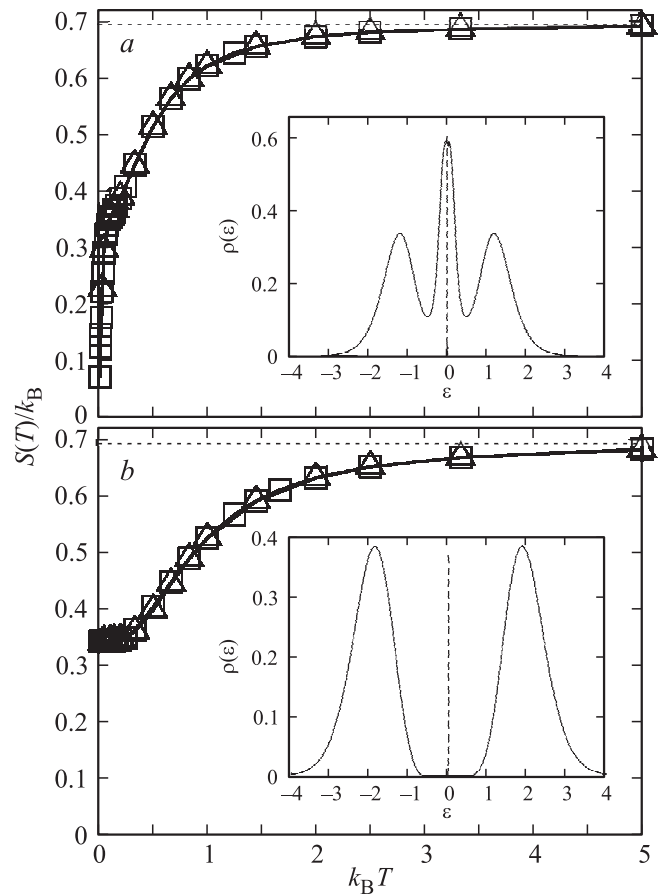
где  $E$  — внутренняя энергия системы, которая в рассматриваемом одноорбитальном случае равна

$$E = \frac{1}{\beta} \sum_{k, i\omega} \varepsilon(k) G(k, i\omega) \exp[i\omega 0^+] + U \langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle. \quad (9)$$

В данном выражении функция  $\varepsilon(k)$  задает дисперсию энергии системы невзаимодействующих электронов,  $G(k, i\omega) = [i\omega + \mu - \varepsilon(k) - \sum(i\omega)]^{-1}$  — функция Грина ( $\mu$  — химический потенциал),  $n_\sigma$  — число заполнения для проекции спина  $\sigma$  на узле, параметр  $\omega$  имеет смысл фермионной мацубаровской частоты и пробегает дискретный ряд значений  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ , т.е. первое слагаемое описывает кинетическую энергию системы с учетом взаимодействия между электронами, а второе — кулоновскую. Таким образом, при известных  $F$  и  $E$  энтропия может быть вычислена из равенства (8).

### 3. Результаты

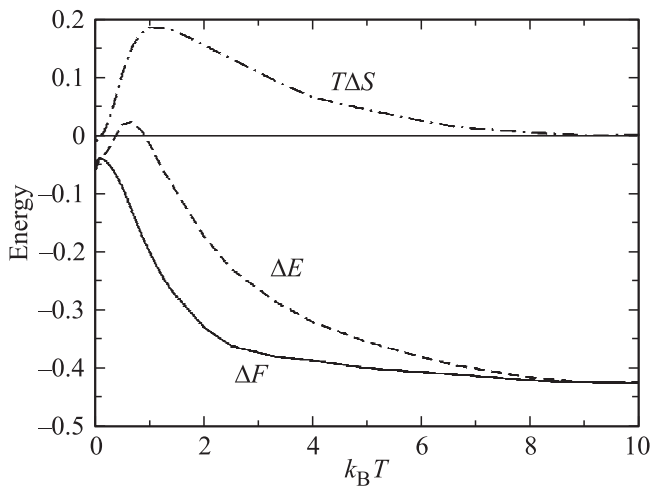
Кривые температурной зависимости энтропии, рассчитанные различными методами для металлического и диэлектрического случая, а также соответствующие локальные плотности состояний приведены на рис. 1. Для значения потенциала кулоновского взаимодействия  $U = 2$  была получена спектральная функция, соответствующая коррелированному металлу с выраженным квазичастичным пиком и хаббардовскими зонами. В данном случае при понижении температуры энтропия стремится к нулю, а при повышении асимптотически приближается к значению  $\ln 2$ . Для диэлектрического решения, получаемого при  $U = 4$ , спектральная функция содержит только хаббардовские зоны, разделенные энергетической щелью. При этом существует остаточное ненулевое значение энтропии при  $T \rightarrow 0$ , равное  $\ln 2/2$ , а при  $T \rightarrow \infty$ , как и в случае металла, кривая энтропии имеет асимптоту  $S = \ln 2$ . Полученные кривые описывают предельные значения температурной зависимости энтропии для половинного заполнения двухуровневой системы (с учетом спина) и находятся в хорошем качественном и количественном согласии с результатами работы [4].



**Рис. 1.** Температурная зависимость электронной энтропии решетки Бете в пределе бесконечного координационного числа, вычисленная методом DMFT для случая половинного заполнения. *a* — при значении параметра кулоновского взаимодействия  $U = 2$ , *b* — данные для  $U = 4$ . Кривые, полученные согласно формуле (4), отмечены квадратами, а результаты, вычисленные интегрированием по константе связи, — треугольниками. На вставках изображены локальные плотности состояний  $\rho(\varepsilon)$ , вычисленные для значения параметра обратной температуры  $\beta = 40$ .

При расчете кривых, изображенных на рис. 1, были использованы следующие параметры квантового метода Монте-Карло: 2000 измерений функции Грина, при этом каждое измерение содержало  $10^6$  шагов. Подобная статистика позволила снизить амплитуду шума внутренней энергии до  $10^{-4}$  и получить гладкие кривые температурной зависимости теплоемкости. Видно, что оба способа вычисления энтропии при одинаковом (высоком) качестве данных, получаемых методом Монте-Карло, дают очень близкий результат.

Для иллюстрации важности учета энтропии при исследовании фазовых переходов рассмотрим температурную зависимость разности свободных  $\Delta F(T)$  и внутренних  $\Delta E(T)$  энергий, а также энтропийных вкладов  $T\Delta S(T)$  двух фаз. Эти кривые изображены на рис. 2 для случаев коррелированного металла ( $U = 2$ ) и диэлектрика ( $U = 4$ ). Приведенные кривые соответствуют



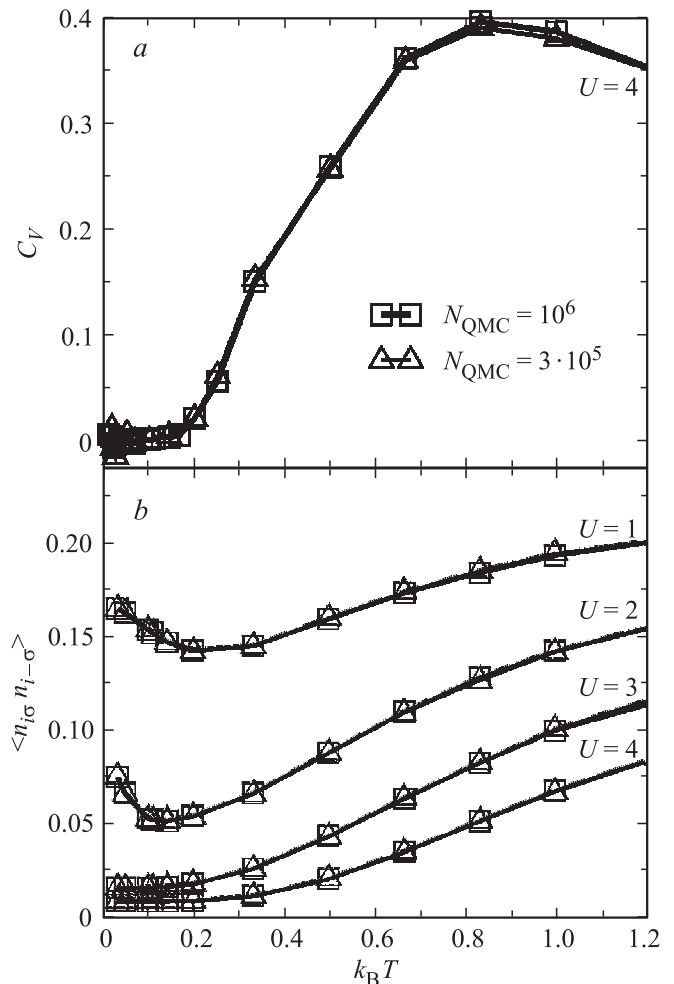
**Рис. 2.** Температурные зависимости разности свободных энергий  $\Delta F(T)$  (сплошная линия), внутренних энергий  $\Delta E(T)$  (штриховая линия) и энтропийных вкладов  $T\Delta S$  (штрихпунктирная линия) для коррелированного металла и диэлектрика.

следующим разностям:  $\Delta F(T) = F_m(T) - F_d(T)$ ,  $\Delta E(T) = E_m(T) - E_d(T)$ ,  $T\Delta S(T) = T(S_m(T) - S_d(T))$  (индекс  $m$  обозначает металл,  $d$  — диэлектрик). Анализ приведенных зависимостей важен при исследовании переходов металл–диэлектрик под давлением, поскольку приложение давления увеличивает ширину зоны, что эффективно равнозначно уменьшению кулоновского потенциала взаимодействия между электронами. Получено, что для малых температур, когда термические возбуждения состояний в случае металла (в отличие от случая диэлектрика) возможны сразу, разность внутренних энергий растет. При увеличении температуры, когда энергия теплового движения становится больше величины щели, разность внутренних энергий становится убывающей функцией температуры в силу термического заполнения верхней хаббардовской зоны и растущего кулоновского вклада. Разность энтропийных вкладов  $T\Delta S$  в свободную энергию положительна, имеет максимум и асимптотически стремится к нулю для высоких температур. Температурные зависимости свободной и внутренних энергий качественно различаются в низкотемпературной области, так как за счет энтропийного вклада подавляется энергетический выигрыш „металлического“ решения. В то же время для высоких температур по причине нулевой асимптотики разности энтропийных вкладов разности свободных и внутренних энергий стремятся друг к другу.

#### 4. Численная стабильность результатов

Расчет зависимости  $S(T)$  путем интегрирования по константе связи представляет собой намного более ресурсоемкую задачу по сравнению с методом интегри-

рования отношения  $C_V/T$ . Интегрирование по  $\lambda$  подразумевает выполнение ряда расчетов как для различных температур, так и для различных значений параметра взаимодействия  $U$ . В настоящей работе для интегрирования по константе связи было произведено 288 расчетов (18 значений  $U$  и 16 значений  $T$ ), в то время как вычисление  $S(T)$  путем интегрирования  $C_V/T$  потребовало выполнения расчетов для 16 температурных точек. Из общих соображений у более ресурсоемкого метода должно быть преимущество численной стабильности, так как в нем производится только интегрирование двойных заселенностей  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$ . Для расчета энтропии другим рассматриваемым методом требуется вычислять теплоемкость, которая по определению равна производной энергии (9) по температуре. Поэтому стохастический шум, присутствующий в двойных заселенностях, вычисляемых в ходе процесса Монте-Карло, должен



**Рис. 3.** Температурные зависимости теплоемкости  $C_V$  (a) и коррелятора  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$  (b). Данные, полученные при  $10^6$  шагах процесса Монте-Карло, обозначены квадратами, а при  $3 \cdot 10^5$  — треугольниками. Кривые  $C_V(T)$  получены при  $U = 4$ . Для  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$  приведены результаты расчета при различных значениях параметра кулоновского взаимодействия.

усиливаться при взятии производной, что приводит к менее точным результатам для энтропии.

Для исследования влияния стохастического шума на величины, стоящие в подынтегральных выражениях (4) и (7), было выполнено сравнение результатов, получаемых при  $N_{\text{QMC}} = 3 \cdot 10^5$  и  $10^6$  шагах метода Монте-Карло. На рис. 3 показаны кривые температурной зависимости теплоемкости  $C_V$  и коррелятора  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$ . Для  $C_V$  приведены данные, полученные в диэлектрическом случае ( $U = 4$ ) как наиболее подверженном влиянию шума, а для  $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$  изображены температурные зависимости при нескольких значениях параметра кулоновского взаимодействия, по которому производится интегрирование в формуле (6).

Согласно приведенным на рис. 3 данным, снижение качества статистики ведет к возрастанию амплитуды шума теплоемкости в низкотемпературной области, что усиливает нефизические отрицательные выбросы. При улучшении статистики, наоборот, можно значительно уменьшить амплитуду шума и полностью исключить отрицательные вклады в интеграл (4). Двойные заселенности, рассчитанные при различном количестве шагов Монте-Карло, практически неотличимы для всех значений параметра  $U$ . Неожиданным оказался результат расчета температурной зависимости энтропии, вычисленной каждым из исследуемых методов при  $N_{\text{QMC}} = 3 \cdot 10^5$ . Полученные кривые  $S(T)$  с хорошей точностью совпали как друг с другом, так и с результатами, представленными на рис. 1. По причине идентичности результатов мы не приводим кривые, получаемые при худшем качестве данных Монте-Карло. Таким образом, шум, присутствующий в теплоемкости, полностью сглаживается при интегрировании согласно (4) и не оказывает существенного влияния на  $S(T)$ .

## 5. Заключение

Таким образом, установлено, что энтропийный вклад качественно изменяет вид кривой разности внутренних энергий диэлектрика и коррелированного металла в области температур, сравнимых с величиной энергетической щели. Для более высоких температур учет данного вклада приводит только к количественным различиям разностей внутренних  $\Delta E(T)$  и свободных  $\Delta F(T)$  энергий. С увеличением температуры кривые  $\Delta E(T)$  и  $\Delta F(T)$  стремятся друг к другу и неотличимы в пределе  $T \rightarrow \infty$ . Данный результат демонстрирует, что описание фазовых переходов в процессах, связанных с перенормировкой зонной структуры (например, вследствие приложения давления), требует учета энтропийного вклада в области температур порядка величины запрещенной щели. В то же время исследование условий подобных переходов в высокотемпературной области можно производить, опираясь только на анализ особенностей температурной зависимости внутренней энергии.

Относительно стабильности методов расчета энтропии можно сделать следующие выводы.

1. При вычислении зависимости энтропии от температуры в многоорбитальных гамильтонианах, описывающих реальные вещества, более предпочтительным является метод интегрирования  $C_V$ . Этот вывод сделан на основании того, что для получения данных на двумерной сетке  $U-T$  требуется гораздо большее время, чем для выполнения меньшего числа точных (с минимальным шумом) расчетов на одномерной сетке температур.

2. В том случае, когда детали температурного перехода не важны и требуется только сравнить относительную стабильность решений в нескольких температурных точках, разумно использовать более устойчивый к шуму метод интегрирования по константе связи.

## Список литературы

- [1] W. Metzner, D. Vollhardt. Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989); G. Kotliar, D. Vollhardt. Phys. Today **57**, 53 (2004); A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rozenberg. Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [2] V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin, G. Kotliar. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 7359 (1997); G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet, C.A. Marianetti. Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
- [3] J. Kunes, A.V. Lukoyanov, V.I. Anisimov, R.T. Scalettar, W.E. Pickett. Nature Mater. **7**, 198 (2008); I. Leonov, Dm. Korotin, N. Binggeli, V.I. Anisimov, D. Vollhardt. Phys. Rev. B **81**, 075 109 (2010); M. Aichorn, L. Pourovskii, A. Georges. Phys. Rev. B **84**, 054 529 (2011); I. Leonov, A.I. Poteryaev, V.I. Anisimov, D. Vollhardt. Phys. Rev. Lett. **106**, 106 405 (2011).
- [4] M.J. Rozenberg, G. Kotliar, X.Y. Zhang. Phys. Rev. B **49**, 10 181 (1994).
- [5] N.-H. Tong, S.-Q. Shen, F.-C. Pu. Phys. Rev. B **64**, 235 109 (2001).
- [6] B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, F. Aryasetiawan. Phys. Rev. Lett. **96**, 066 402 (2006).
- [7] N. Lanata, Y.-X. Yao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, G. Kotliar. Phys. Rev. B **90**, 161 104(R) (2014).
- [8] A. Georges, W. Krauth. Phys. Rev. B **48**, 7167 (1993).
- [9] P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, A.J. Millis. Phys. Rev. Lett. **97**, 076 405 (2006); E. Gull, A.J. Millis, A.I. Lichtenstein, A.N. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner. Rev. Mod. Phys. **83**, 349 (2011).
- [10] M. Jarrell, J.E. Gubernatis. Phys. Rep. **269**, 133 (1996).