

## Расчет из первых принципов энергии сжатого кальция

© А.Н. Касаткин, Т.А. Олесницкий, М.Ф. Сарры

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

Институт теоретической и математической физики,

Саров, Нижегородская обл., Россия

E-mail: sarry@vniief.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 апреля 2010 г.)

На основе модели Хаббарда для  $s$ -зон, уравнений движения и прямого алгебраического метода рассчитана энергия кристалла кальция с простой кубической решеткой в зависимости от отношения  $(t/U)$  двух внутренних параметров модели Хаббарда. Вычислены также электронные спектры для  $4s$ -зоны кристалла в двух главных направлениях симметрии его первой зоны Бриллюэна. Вычисления выполнены при температурах  $T_1 = 0$  К и  $T_2 = 1000$  К. Все вычисления проводились для различных значений энергии взаимодействия  $s$ -электронов ( $U$ ) одного угла и разных значений их концентрации  $n$  из отрезка  $0 \leq n \leq 2$ . Расчеты показали очень плавную зависимость энергии и электронных спектров в этом сжатом состоянии. Заполненность  $4s$ -зоны Са оказалась в хорошем согласии с пионерскими расчетами сжатого Са (и целого ряда других металлов), выполненными Гандельманом и его сотрудниками в приближении сферических ячеек Вигнера—Зейтца.

Показано, что проведенное рассмотрение точно воспроизводит результаты БКШ по сверхпроводимости, если  $4s$ -зона заполнена наполовину.

### 1. Введение

Задача учета взаимодействия между электронами и их влияния на физические свойства изучаемой системы — одна из центральных в физике твердого тела. При изучении электронной структуры твердых тел — их электронных энергетических зон (электронных спектров), играющих ту же познавательную роль в изучении свойств твердых тел, какую играют атомные спектры при изучении свойств отдельных атомов, обычно исходят из одноэлектронной модели твердого тела, в которой взаимодействие между электронами учитывается каким-либо самосогласованным образом. Взаимодействие же, выходящее за рамки учтенного самосогласованным образом, — корреляционная энергия взаимодействия — в этом подходе считается малой частью полного взаимодействия, и поэтому ее можно учесть по теории возмущений. Такой подход лежит в основе зонной теории твердых тел. Для очень многих случаев (например, непериодические металлы, полупроводники) он оказывается вполне достаточным. Однако есть случаи, когда правильный (прямой) учет корреляционной части взаимодействия между электронами играет принципиальную роль, кардинально меняя свойства изучаемой системы (так называемые сильно коррелированные электронные системы). Зонная энергетическая структура вещества в значительной степени определяется именно корреляционной энергией, а от зонной структуры зависит поведение вещества: является ли оно металлом или диэлектриком, магнетиком или сверхпроводником.

Взаимодействие между электронами наряду с зонной энергией оказывается важным при больших межатомных расстояниях, при этом особенно важно отталкивание

электронов на одном узле решетки, поскольку оно не убывает при увеличении расстояния между его узлами.

В настоящей работе рассмотрен случай сильного взаимодействия — энергия взаимодействия между электронами (она пропорциональна оператору кулоновской энергии  $e^2/r$ ) больше их кинетической энергии (она пропорциональна оператору кинетической энергии  $\hbar^2/m_e r^2$  электрона), который реализуется в системах с малой плотностью, где среднее расстояние  $r$  между коллективизированными электронами больше или хотя бы порядка боровского радиуса  $a_H = \hbar^2/m_e e^2$ . В реальных веществах взаимодействие оказывается сильным, если среднее расстояние  $r$  между электронами больше радиуса их орбит. Эта ситуация, по-видимому, имеет место для  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -электронов переходных  $d$ -металлов и для  $4f$ - и  $5f$ -электронов легких актиноидов (элементы от Th до Pu в Периодической системе элементов Менделеева).

Модель, предложенная Хаббардом [1] (она очень близка к полярной модели металла, которую впервые рассмотрели Шубин и Вонсовский [2]), сформулирована таким образом, чтобы учесть самые важные корреляции — прямого взаимодействия электронов на одном узле решетки. Эта модель рассматривает кристалл с фиксированной решеткой и с одной невырожденной энергетической  $s$ -зоной (например,  $3s$ - или  $4s$ -зоны для переходных  $d$ -металлов либо  $5s$ -зона для легких актиноидов). В модели учитываются кулоновские корреляции на одном узле только между электронами разных спинов (поэтому в ней нет обменных членов), поскольку электроны с одинаковыми спинами, для которых нужно было бы учесть еще и обменный член, отстоят друг от друга на более почтительном расстоянии. Это связано с принципом Паули или в конечном счете

с антисимметрией полной волновой функции системы рассматриваемых электронов. Гамильтониан Хаббарда не учитывает гибридизации разных энергетических зон не только разных узлов решетки, но и даже одного и того же узла.

## 2. Гамильтониан Хаббарда

Рассмотрим подход Хаббарда более подробно. Гамильтониан Хаббарда кристалла с фиксированной решеткой и одной невырожденной энергетической зоной в представлении чисел заполнения одноэлектронных состояний имеет вид [1]

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

Таким образом, среднее значение этого гамильтониана будет давать только ту часть энергии электронной системы кристалла, которая связана лишь с учтенными электронами. В этом гамильтониане, записанном в узельном представлении, диагонален кулоновский член (второй член в (1)), тогда как в квазиимпульсном представлении диагональным окажется кинетический член (первый член в (1)), а в смешанном квазиимпульсно-координатном представлении ( $\mathbf{k} - \mathbf{r}$ -представление) гамильтониан (1) диагонален по обоим своим слагаемым

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + (U/2) \sum_{j\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \hat{n}_{j-\sigma}; \quad t_{\mathbf{k}} = -2t \sum_i \cos k_i a, \quad (2)$$

где  $t_{\mathbf{k}}$  — это кинетическая энергия свободного  $s$ -электрона в поле кристалла.

В модели Хаббарда имеются два свободных безразмерных внутренних параметра — это отношение  $t/U \equiv \kappa$ , где  $t$  — энергия перехода  $s$ -электрона на ближайший соседний узел решетки,  $U$  — энергия внутриузельного взаимодействия  $s$ -электронов, и  $(N_e/N) \equiv n$  — концентрация  $s$ -электронов в решетке,  $N$  — полное число узлов в решетке,  $N_e$  — полное число коллективизированных  $s$ -электронов (для  $s$ -зоны физические значения  $n$  заключены в отрезке  $0 \leq n \leq 2$ ). Для выхода из рамок основного состояния кристалла при рассмотрении этих вопросов достаточно учесть лишь один внешний параметр — температуру ( $\beta \equiv 1/kT$ ) термостата. Трудность изучения переходных металлов и легких актиноидов состоит в том, что для них параметры  $U$  и  $t$  примерно одного порядка, т.е.  $\kappa \approx 1$ . В гамильтониане Хаббарда опущен ряд членов, характеризующих полное взаимодействие электронов, находящихся на разных узлах. Мы также пренебрегаем этими членами, так как их влияние сводится только к перенормировке параметра ( $t/U$ ), который все равно будет варьироваться. Следующий член — это обменное взаимодействие электронов разных узлов (на одном узле его нет, поскольку у электронов разные проекции спинов). Этот член пропорционален квадрату матричного

элемента перекрытия волновых функций этих электронов и потому мал при больших расстояниях между узлами. Остальные члены взаимодействия электронов содержат более высокие степени перекрытия и потому тем более малы. Поэтому можно ожидать, что основные эффекты, связанные с кулоновской корреляцией, должны быть охвачены моделью Хаббарда.

Если в модели (1) совершить решеточное преобразование Фурье, то она примет вид [3]

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + (U/2N^2) \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{Q}\sigma} \hat{C}_{\mathbf{k}_1\sigma}^+ \hat{C}_{(\mathbf{k}_1+\mathbf{Q})\sigma} \hat{C}_{\mathbf{k}_2(-\sigma)}^+ \hat{C}_{(\mathbf{k}_2-\mathbf{Q})(-\sigma)}, \quad (3)$$

где волновой вектор принимает значения в пределах лишь первой зоны Бриллюэна (с началом в точке  $\mathbf{k} = 0$ ). Здесь введен квазиимпульс передачи  $\mathbf{Q}$ :  $\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 \equiv \mathbf{Q} \equiv \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2$ . В общем виде этот гамильтониан довольно сложен для аналитических расчетов. Поэтому обычно изучаются какие-либо его частные случаи. Далее рассмотрены два таких случая.

а)  $\mathbf{Q} = 0$ . Тогда двухчастичная часть (3) примет вид

$$(U/2N) \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}_1\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}_2(-\sigma)} = (U/N) \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \hat{n}_{\mathbf{k}_1 \uparrow} \hat{n}_{\mathbf{k}_2 \downarrow}, \quad (3a)$$

б)  $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_2 - \mathbf{Q} = -\mathbf{k}_1 - \mathbf{Q} = -(\mathbf{k}_1 + \mathbf{Q})$ .

Пусть  $[-(\mathbf{k}_1 + \mathbf{Q})] \equiv -\mathbf{k}_2$ . В этом случае та же часть гамильтониана (3) примет вид

$$(U/N) \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \hat{C}_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^+ \hat{C}_{\mathbf{k}_2 \uparrow} \hat{C}_{-\mathbf{k}_1 \downarrow}^+ \hat{C}_{-\mathbf{k}_2 \downarrow} = (U/N) \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \hat{b}_{\mathbf{k}_1}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}_2}; \quad \hat{b}_{\mathbf{k}} \equiv \hat{C}_{-\mathbf{k}} \hat{C}_{\mathbf{k}}, \quad (3b)$$

где  $k \equiv \mathbf{k} \uparrow$ ,  $-k \equiv -\mathbf{k} \downarrow$ , т.е. примет вид двухчастичной части гамильтониана БКШ [4], но с отталкивающим взаимодействием, поскольку в модели Хаббарда (1)  $U > 0$ . Таким образом, гамильтониан БКШ содержится как часть в гамильтониане Хаббарда.

## 3. Канонические преобразования

Предварительное аналитическое изучение полученных выше двух форм двухчастичной части гамильтониана Хаббарда привело к идее проведения специального канонического преобразования [5] исходных операторов

$$\hat{C}_{j\uparrow}^{\pm} \equiv \hat{p}_{j\uparrow}^{\pm}, \quad \hat{C}_{j\downarrow}^{\pm} \equiv \exp(\mp i \mathbf{q} \mathbf{j}) \hat{h}_{j\uparrow}^{\mp}, \quad \mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z) = (\pi/a)(1, 1, 1), \quad \mathbf{q} \mathbf{j} \equiv \mathbf{q} \mathbf{R}_j. \quad (4)$$

Таким образом, в новой Ферми-системе будут фигурировать лишь электроны и дырки с одинаковым направлением спинов, а гамильтониан (1) в этих операторах примет вид

$$H = \sum_{jj'} t_{jj'} (\hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j'\uparrow} + \hat{h}_{j\uparrow}^+ \hat{h}_{j'\uparrow}) + U \sum_j \hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j\uparrow} - U \sum_j \hat{p}_{j\uparrow}^+ \hat{p}_{j\uparrow} \hat{h}_{j\uparrow}^+ \hat{h}_{j\uparrow}. \quad (5)$$

В результате исходная односортовая Ферми-система (1) с отталкиванием (поскольку  $U > 0$ ) преобразована в двухсортовую Ферми-систему (5) с притяжением (теперь взаимодействие входит с отрицательным знаком:  $-U < 0$ ) между  $p$ - и  $h$ -частицами.

Этот вид гамильтониана соответствует, во-первых, приближению ближайших соседей ( $t_{j'j} = t_{jj'} \equiv t$  при  $|j - j'| = 1$  и  $t_{jj'} = 0$  во всех остальных случаях,  $t$  — энергия перескока электрона со своего узла на ближайший соседний узел) и, во-вторых, рассмотрению решеток вполне определенного вида — так называемых альтернатных решеток (альтернатные решетки можно представить в виде наложения двух подрешеток, где ближайшими соседями узлов одной подрешетки являются узлы другой подрешетки, и наоборот), например простая кубическая (ПК) решетка. Обычные металлы (при нормальных условиях) не кристаллизуются по типу ПК-решетки. Но щелочно-земельный металл Са кристаллизуется в ПК-решетку при 300 К и внешнем давлении  $32 < P_{\text{ext}} \leq 80$  GPa ( $10^5$  Pa  $\leq$  ГЦК  $\leq 19.2$  GPa  $\leq$  ОЦК  $\leq 32$  GPa  $\leq$  ПК  $\leq 80$  GPa) [6,7]. Именно к нему и будет относиться в первую очередь наше рассмотрение. Атом Са имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$ , т.е. все его уровни полностью заполнены и лишь  $3d$ -уровень пуст. Однако при увеличении плотности кальция вдвое  $\delta = (\rho/\rho_0) = 2$  (внешнее давление порядка 40 GPa [8]) в  $4s$ -зоне находится в среднем около 1.5 электрона, а остальные 0.5-электрона переходят в  $3d$ -зону [9]. Остальные зоны Са остаются при этом без изменения — все они полностью заполнены. Так как при  $\delta = 2$  кальций заведомо существует в виде устойчивой ПК-решетки, нами подробно изучено именно это сжатое состояние с частично заполненной  $4s$ -зоной.

Решеточные преобразования приведут (5) к виду

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} - (U/N) \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}'} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}'}. \quad (6)$$

Здесь  $\gamma_{\mathbf{k}} \equiv t_{\mathbf{k}} + U$ ,  $t_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{\alpha} \cos(ak_{\alpha})$ . Спиновый индекс не будет больше явно фигурировать, поскольку новая система состоит из объектов лишь одного направления спина — все они либо со спином „вверх“, либо со спином „вниз“. Учитывая вид оператора  $\hat{n}$  концентрации электронов исходной системы

$$\begin{aligned} \hat{n} &\equiv (N_e/N) = (1/N) \sum_j (\hat{n}_{j\uparrow} + \hat{n}_{j\downarrow}) \\ &= (1/N) \sum_j (\hat{p}_j^+ \hat{p}_j + \hat{h}_j \hat{h}_j^+) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{и} \quad (1/N) \sum_j (\hat{p}_j^+ \hat{p}_j - \hat{h}_j^+ \hat{h}_j) &= (1/N) \sum_{\mathbf{k}} (\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} - \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}) \\ &= \hat{n} - 1, \end{aligned} \quad (7a)$$

можно видеть, что в случае половинного заполнения исходной зоны  $t_{\mathbf{k}}$  электронами, т.е. когда  $n = 1$ , правая

часть (7a) обратится в нуль, и тогда первые два члена (6) можно будет переписать в более симметричном виде

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \\ = \sum_{\mathbf{k}} [\gamma_{\mathbf{k}} - (U/2)] (\hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}). \end{aligned}$$

Следовательно, выражение (6) примет точный вид гамильтониана БКШ, но в качестве „пары“ здесь выступают электрон и дырка (экситон) с одинаковым направлением их спинов (см. Приложение). Действительно, одночастичная связь по своему виду уже сведена к одночастичной части БКШ. Двухчастичную же часть (6) можно легко свести опять же по внешнему виду к двухчастичной части БКШ коммутированием операторов

$$-\frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}'} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}'} = -\frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}'} \hat{p}_{\mathbf{k}'},$$

при этом, во-первых, учтено, что операторы, относящиеся к различным фермионам, антикоммутируют; во-вторых, принят во внимание вид определений операторов  $\hat{b}_k = \hat{C}_{-k} \hat{C}_k$ ,  $k \equiv \mathbf{k} \uparrow$ ,  $-k \equiv -\mathbf{k} \downarrow$  в гамильтониане БКШ [3,4]

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} (\hat{n}_{\mathbf{k}} + \hat{n}_{-\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{b}_{\mathbf{k}}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}'}. \quad (6a)$$

В дальнейшем все расчеты будут выполнены для (6) с произвольным значением концентрации из промежутка  $0 \leq n \leq 2$ . Для проведения этих расчетов удобно гамильтониан (6) переписать в окончательном виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} - (U/N) \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}. \quad (8)$$

Здесь введены обозначения

$$\hat{\Delta} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{\Delta}^+ \equiv \sum_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+.$$

## 4. Вычисление корреляционных функций

Вычисление корреляционных функций (КФ) двухсортовой Ферми-системы выполнено здесь с помощью прямого алгебраического метода (ПАМ), уже описанного в работе [3]. Основные уравнения движения (УД) задачи (8), найденные на основе обобщенных расщеплений Валатина [10] (по поводу расщеплений см. Приложение), имеют вид

$$\begin{aligned} [\hat{p}_{\mathbf{k}}, H]_- &\approx \gamma_{\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} - (U/N) \hat{\Delta} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+, \quad \langle \hat{\Delta} \rangle \equiv \Delta, \\ [\hat{h}_{-\mathbf{k}}^+, H]_- &\approx -(U/N) \Delta^* \hat{p}_{\mathbf{k}} - t_{\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+, \quad \langle \hat{\Delta}^+ \rangle \equiv \Delta^*, \end{aligned} \quad (9)$$

где базисными являются операторы  $\hat{p}_k$  и  $\hat{h}_{-k}^+$ , а  $K$ -матрица задачи (8) имеет вид

$$K = \begin{vmatrix} \gamma_k & -U\Delta/N \\ K_{12}^* & -t_k \end{vmatrix},$$

$$K(n=1) = \begin{vmatrix} \gamma_k - U/2 & -U\Delta/N \\ K_{12}^* & -K_{11} \end{vmatrix}. \quad (10)$$

При вычислении УД (9) использовались следующие коммутаторы и тождества:

$$[\hat{p}_k, \hat{\Delta}^+]_- = \hat{h}_{-k}^+, \quad [\hat{h}_{-k}^+, \hat{\Delta}]_- = \hat{p}_k,$$

$$[\hat{p}_k, \hat{\Delta}]_- = [\hat{h}_{-k}^+, \hat{\Delta}^+]_- = 0,$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]_{\mp} \equiv 2\hat{A}\hat{B} - [\hat{A}, \hat{B}]_{\pm},$$

$$[\hat{1}, \hat{2} \cdot \hat{3}]_{\mp} \equiv \hat{2} \cdot [\hat{1}, \hat{3}]_{\mp} + [\hat{1}, \hat{2}]_- \cdot \hat{3},$$

$$[\hat{1} \cdot \hat{2}, \hat{3}]_{\mp} \equiv \hat{1} \cdot [\hat{2}, \hat{3}]_{\mp} \pm [\hat{1}, \hat{3}]_- \cdot \hat{2}.$$

Здесь нужно отметить, что  $K$ -матрица задачи (8) оказывается бесследной, как и в случае модели БКШ [4], если  $s$ -зона заполнена наполовину ( $n=1$ ). Для иного ее заполнения след  $K$ -матрицы отличен от нуля, т.е.  $\text{sp } K = (1 - \delta_{n1})U$ .

Возможные одночастичные спектры гамильтониана (8), вычисленные с помощью ПАМ (они суть собственные значения  $K$ -матрицы), имеют вид

$$\varepsilon_k = (1/2) \{ \text{sp } K \pm [(K_{11} - K_{22})^2 + 4K_{12}K_{21}]^{1/2} \}$$

$$\equiv (1/2) \{ \text{sp } K \pm R \},$$

$$R = 2U \sqrt{\left(\frac{1}{2} + \frac{t_k}{U}\right)^2 + |\Delta/N|^2} \equiv 2UR', \quad (11)$$

$$\varepsilon_k = \left[ \frac{1 - \delta_{n1}}{2} \pm R' \right] U, \quad R = 2UR',$$

т.е. в спектрах (11) имеется щель  $4K_{12}K_{21} = 4U^2|\Delta/N|^2$ . Эта величина, согласно выражению (10) для  $K$ -матрицы, вообще не зависит от квазиимпульса  $k$ . Комбинация  $(K_{11} - K_{22}) = 2t_k + U$ , а следовательно, и величина  $R$  в (11) не зависит от степени заполнения  $s$ -зоны, т.е. от значения параметра  $n$ . В выражении для  $\varepsilon_k$  следует оставить только знак „+“ перед  $R'$ , поскольку при  $U=0$  должно быть  $\varepsilon_k \rightarrow t_k$

$$\varepsilon_k = \left[ \frac{1 - \delta_{n1}}{2} + R' \right] U.$$

Если в формулах (11) положить  $\Delta=0$ , то  $K$ -матрица оказывается диагональной и потому  $\varepsilon_k$  примет вид

$$\varepsilon_k^0 = \left[ \frac{1 - \delta_{n1}}{2} + (R')^0 \right] U = \left[ \frac{1 - \delta_{n1}}{2} + \left| \frac{1}{2} + \frac{t_k}{U} \right| \right] U.$$

Теперь можно перейти к вычислению КФ задачи (8). Согласно ПАМ, это делается с помощью ее  $F$ -матрицы. В том случае, когда  $K$ -матрица изучаемой задачи имеет

второй порядок, матричные элементы ее  $F$ -матрицы таковы [3]:

$$\exp(\beta \text{sp } K/2) F_{11} = \text{ch}(\beta R/2) + Q \text{sh}(\beta R/2),$$

$$\exp(\beta \text{sp } K/2) F_{12} = -2R^{-1} K_{12} \text{sh}(\beta R/2),$$

$$\exp(\beta \text{sp } K/2) F_{21} = -2R^{-1} K_{21} \text{sh}(\beta R/2),$$

$$\exp(\beta \text{sp } K/2) F_{22} = \text{ch}(\beta R/2) - Q \text{sh}(\beta R/2);$$

$$Q \equiv (K_{22} - K_{11})R^{-1}, \quad (12)$$

причем  $\text{sp } F = 2 \exp(-\beta \text{sp } K/2) \text{ch}(\beta R/2)$ ,  $\det F = \exp(-\beta \text{sp } K) = \exp[-\beta U(1 - \delta_{n1})]$  [9].

Вычисление конкретных КФ естественно начать с КФ

$$\Delta \equiv \sum_k \langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle = \sum_j \langle \hat{h}_j \hat{p}_j \rangle = \sum_j \langle \hat{C}_{j\downarrow}^+ \hat{C}_{j\uparrow} \rangle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j),$$

фигурирующей в выражении для самой щели. Эту КФ (ею обычно описывают магнитные свойства изучаемой системы) легко вычислить из системы двух алгебраических уравнений для  $\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle$  и  $\langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle$  с помощью ПАМ [3]. Они оказываются равными

$$\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle = \frac{F_{12}}{\text{inv } F}, \quad (13)$$

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

Здесь  $\langle \dots \rangle \equiv \text{sp}[\exp(-\beta H) \dots] / \text{sp}[\exp(-\beta H)]$ ,  $\hat{A}[\beta] \equiv \exp(\beta H) \hat{A} \exp(-\beta H)$  — „одетый“ оператор,  $1 + \text{sp } F + \det F \equiv \text{inv } F$ .

Второй КФ из этих двух можно придать и такой вид:

$$\frac{1}{N} \sum_k \langle \hat{h}_{-k}^+ \hat{h}_{-k} \rangle = 1 - \langle \hat{n}_{j\downarrow} \rangle \equiv 1 - n_{\downarrow} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{(1 + F_{11})}{\text{inv } F}.$$

Отсюда следует и другая ее форма

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{(\det F + F_{22})}{\text{inv } F}. \quad (13b)$$

Используя матричные элементы (12)  $F$ -матрицы, можно из КФ  $\langle \hat{h}_{-k} \hat{p}_k \rangle$  извлечь уравнение для щели  $|\Delta/N|^2$

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

и уравнение для критической температуры

$$1 = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{2|\xi_k|} \left\{ \frac{\text{sh}(\beta_c U |\xi_k|)}{[\text{ch}(\beta_c \text{sp } K/2) + \text{ch}(\beta_c U |\xi_k|)]} \right\}. \quad (15)$$

Здесь введены краткие обозначения

$$R' \equiv (\xi_k^2 + |\Delta/N|^2)^{1/2},$$

$$\xi_k \equiv (1/2) + (t_k/U) = (1/2) - 2k \sum_{\alpha=1}^D \cos(ak_{\alpha}),$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $D$  — ее мерность, т.е.  $D=1$  — линейная,  $D=2$  — квадратная,  $D=3$  —

ПК-решетка. В случае половинного заполнения зоны (для перехода к этому случаю достаточно в (14), (15) положить  $\text{sp } K = 0$ ) формулы (14), (15) совпадают с соответствующими формулами теории БКШ [4].

Для отмеченных выше типов кристаллических решеток удобно сразу прибегнуть к масштабному преобразованию вида  $k_\alpha \rightarrow \bar{k}_\alpha \equiv ak_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, D$ ), которое заменит натуральные интегралы

$$(1/N) \sum_{\mathbf{k}} (\dots) \rightarrow \int \frac{d\mathbf{k}}{\omega_{\mathbf{k}}} (\dots) \\ \equiv \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_{-\pi/a}^{\pi/a} (dk_\alpha / (2\pi/a)) \right] (\dots),$$

где  $\omega_{\mathbf{k}}$  — собственно ячейка в  $k$ -пространстве, т.е. первая зона Бриллюэна (для этих типов решеток она аналитически задается условиями  $-(\pi/a) \leq k_\alpha \leq (\pi/a)$  и  $|\omega_{\mathbf{k}}| = (2\pi/a)^D$  — ее объем), на 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  $(2\pi)^D$ .

## 5. Вычисление энергии кристалла и его намагниченности

ПАМ позволяет очень просто вычислить и любые другие КФ, например те, которые нужны для вычисления 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

$$(1/N) \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} [\det F + F_{11}] / \text{inv } F \\ = \langle \hat{n}_{j\uparrow} \rangle \equiv n_{\uparrow}. \quad (16)$$

Вторая система уравнений пишется для КФ  $\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle$  и  $\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \rangle$ . Ее решение для первой из этих КФ  $\langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle = \sigma_1 / \sigma$ ,

$$\sigma = 1 + \text{sp } F + \det F \\ = 2 \exp\left(-\frac{\beta \text{sp } K}{2}\right) \left[ \text{ch}\left(\frac{\beta \text{sp } K}{2}\right) + \text{ch}(\beta UR') \right] \neq 0,$$

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

Здесь и выше во избежание путаницы обычные в формулах Крамера греческие буквы  $\Delta, \Delta_1, \Delta_2, \dots$  заменены на  $\sigma, \sigma_1, \sigma_2, \dots$  (только в формулах Крамера).

Первая КФ позволяет выразить двухчастичную часть гамильтониана (8). Действительно,

$$-(U/N) \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle = -(U/N) \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{\Delta}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{U}{4} \frac{1}{N} \\ \times \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\Phi_2^2} \left\{ [\exp(-\beta \text{sp } K/2) + \Phi_1] [\exp(\beta \text{sp } K/2) + \Phi_1] \right. \\ \left. + (2|\Delta|^2 / NR') \Phi_2 \text{sh}(\beta UR') \right\}, \quad (17)$$

где  $\Phi_1 \equiv \text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR')$ ,  $\Phi_2 \equiv \text{ch}(\beta \text{sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR')$ . Теперь можно получить выражение для искомой энергии на одну ячейку, которая есть среднее значение гамильтониана (8)

$$E = \langle H/N \rangle = (1/N) \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle \\ + (1/N) \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle - (U/N^2) \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle. \quad (18)$$

Отдельные слагаемые этого выражения (по порядку их следования в (18)) имеют вид

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

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

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

$$-\frac{U}{N^2} \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle = -U \left| \frac{\Delta}{N} \right|^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2R'} \frac{\text{sh}(\beta UR')}{\text{ch}(\beta \text{sp } K/2) + \text{ch}(\beta UR')}. \quad (21)$$

Из выражения (21) видно, что в момент исчезновения щели ( $\Delta = 0$ ) в энергетическом спектре элементарных возбуждений фиктивных частиц энергия их взаимодействия обращается в нуль. Таким образом, энергетически выгодным для этой системы оказывается именно случай с  $\Delta \neq 0$ , поскольку тогда полная энергия понижается из-за отрицательности энергии взаимодействия. В то же время кинетическая энергия электронов  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  в кристаллическом поле при  $\Delta \neq 0$  выше, чем кинетическая энергия электронов  $t_{\mathbf{k}}$  при отсутствии щели  $\Delta = 0$ . Таким образом, имеет место та же ситуация, что и в случае сверхпроводимости.

В выражениях (19)–(21) фигурирует лишь одна неизвестная величина — это щель  $|\Delta/N|^2$  (она имеет правильный порядок по  $N$ ). Тремя параметрами задачи являются безразмерная температура  $\beta U \equiv (1/kT)U \equiv \theta$ , безразмерный параметр  $\kappa \equiv (t/U)$  и отдельно параметр  $U$ .

Если для фактического вычисления щели  $|\Delta/N|^2$  использовать уравнение (16), то энергия (при конечных температурах) не будет явно зависеть не только от параметра  $a$  решетки, но и от концентрации  $n$  — числа свободных электронов, приходящихся на одну ячейку кристалла. Однако для вычисления щели можно получить и другое уравнение для нее, уже явным образом зависящее от концентрации  $n$ , используя выражения (13b) и (16).

Уравнение для вычисления щели  $|\Delta/N|^2$  имеет вид

$$n \equiv n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\exp(-\beta \operatorname{sp} K/2) + \operatorname{ch}(\beta UR')}{\operatorname{ch}(\beta \operatorname{sp} K/2) + \operatorname{ch}(\beta UR')}. \quad (22)$$

В частном случае половинного заполнения ( $n = 1$ ) рассматриваемой энергетической зоны  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  это уравнение переходит в тождество  $1 = 1$ . Кстати, в теории сверхпроводимости, данной БКШ, именно этот случай и рассматривается, как это ясно из полученных здесь уравнений. Поэтому для вычисления величины  $|\Delta/N|^2$  при  $n = 1$  нужно использовать форму уравнения (14), положив там  $\operatorname{sp} K = 0$ , и получить выражение вида

$$1 = \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\operatorname{th}(\beta UR'/2)}{2R'}, \quad (23)$$

который оно примет в случае половинного заполнения. Оно, очевидно, совпадает с формой уравнения БКШ для определения щели. Выражение (23) при  $T = 0$  К примет вид

$$\int_0^{k_{\text{bound}}} dk_z \int_0^{k_{\text{bound}}} dk_y \int_0^{k_{\text{bound}}} dk_x (1/2R') = \pi^3. \quad (23a)$$

Намагниченность  $m$  кристалла (в единицах магнетона Бора  $\mu_B = (e\hbar/2m_e) = 9.27 \cdot 10^{-24}$  Дж/Т, который равен магнитному моменту электрона) можно вычислить по формуле

$$m \equiv n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = - \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\bar{\xi}_{\mathbf{k}} \operatorname{sh}(\beta UR')}{R' \operatorname{ch}(\beta \operatorname{sp} K/2) + \operatorname{ch}(\beta UR')}, \quad (24)$$

которая в случае половинного заполнения зоны примет вид

$$m = - \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\bar{\xi}_{\mathbf{k}}}{R'} \operatorname{th}(\beta UR'/2). \quad (25)$$

Это выражение описывает и намагниченность сверхпроводника, поскольку при  $\operatorname{sp} K = 0$  общий гамильтониан переходит в гамильтониан БКШ.

Наконец, температура  $\beta_c U \equiv \theta_c$  исчезновения щели  $|\Delta/N|^2$  (т.е. исчезновение щели в энергетическом спектре) определяется из уравнения

$$\left[ \prod_{\alpha=1}^D \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\operatorname{sh}(\theta_c |\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|)}{2|\bar{\xi}_{\mathbf{k}}| [\operatorname{ch}(\theta_c \operatorname{sp} K/2) + \operatorname{ch}(\theta_c |\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|)]} = 1. \quad (26)$$

В случае половинного заполнения зоны ( $n = 1$  и  $\operatorname{sp} K = 0$ ) это уравнение примет вид, совпадающий с аналогичным уравнением теории БКШ,

$$\prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{1}{2|\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|} \operatorname{th}(\theta_c |\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|/2) = 1 \quad (27)$$

и температура  $\theta_c$  совпадает с  $\theta_c^{\text{BCS}}$ . Из выражения (27) для случая  $n = 1$  можно легко оценить порядок величины критической безразмерной температуры  $\theta_c$ , если взять случай малых аргументов  $(\theta_c |\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|/2) \ll 1$ . Тогда гиперболический тангенс можно приближенно заменить его аргументом и выражение (27) дает

$$\prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} d\bar{k}_{\alpha} \right] \frac{1}{2|\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|} (\theta_c |\bar{\xi}_{\mathbf{k}}|/2) = \pi^3 \rightarrow \theta_c \equiv \beta_c U = (U/kT_c) \approx 4,$$

$$\beta_c U = (U/kT_c) \rightarrow T_c = (U/4k) \approx 10^4 \text{ К при } U \approx 5 \text{ eV.}$$

Реально критическая температура зависит от параметра  $\kappa$ , который входит в уравнение для критической температуры через функцию  $\bar{\xi}_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{2} - 2\kappa \sum_{\alpha=1}^D \cos \bar{k}_{\alpha}$ .

## 6. Основное состояние кристалла

Особое место занимает случай нулевой температуры, т.е. основное состояние. Для анализа этого случая сначала нужно выяснить пределы гиперболических комбинаций в правых частях уравнений (19)–(21) при  $\beta \rightarrow \infty$ . Асимптотика этих выражений одинакова и имеет вид

$$\Phi(\beta) \approx 1/\{1 + \exp[\beta U([1/2] - R')]\}. \quad (28)$$

Поэтому при  $\beta \rightarrow \infty$  получаются следующие выражения для (19)–(21):

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \langle \hat{p}_{\mathbf{k}}^+ \hat{p}_{\mathbf{k}} \rangle \approx \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} (1 + Q), \quad (19a)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \langle \hat{h}_{-\mathbf{k}}^+ \hat{h}_{-\mathbf{k}} \rangle \approx \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} (1 + Q), \quad (20a)$$

$$-\frac{U}{N^2} \langle \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta} \rangle \approx -U \left| \frac{\Delta}{N} \right|^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2R'}. \quad (21a)$$

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

$$\langle H/N \rangle_0 \equiv E_0 = U \left\{ \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{k_{\text{bound}}} \frac{dk_{\alpha}}{\pi} \right] \left[ 2\kappa(\cos \bar{k}_x + \cos \bar{k}_y + \cos \bar{k}_z) + \frac{1}{2} \right] (1 + Q) - |\Delta/N|^2 \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{k_{\text{bound}}} \frac{dk_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{1}{2R'} \right\}. \quad (29)$$

Выражение (29) нужно вычислять совместно с нелинейным уравнением для искомой величины

$$\int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_z}{\pi} \int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_y}{\pi} \int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_x}{\pi} \left\{ \left[ \frac{1}{2} - 2\kappa(\cos \bar{k}_x + \cos \bar{k}_y + \cos \bar{k}_z) \right]^2 + \left| \frac{\Delta}{N} \right|^2 \right\}^{-1/2} = 2, \quad (30)$$

где  $\bar{k}_{\text{bound}} \equiv ak_{\text{bound}} = \pi \sqrt[3]{n/g}$ ,  $g = 2(2l + 1)$  — кратность вырождения уровня свободного атома, из которого в кристалле образовалась данная энергетическая зона, т.е. для  $s$ -зоны  $g = 2$ . Выражения (19а)–(21а), а следовательно, и выражение (29) фактически описывают и модель БКШ, так как их асимптотика не зависит от того, будет ли  $\text{sp} K \neq 0$  или нет. То же относится и к выражению (30). Найденное из (30) значение искомой величины  $|\Delta/N|^2$  используется для вычисления энергии (29).

## 7. Расчетные формулы

Далее приводятся формулы, по которым фактически проводились расчеты.

а) Система уравнений для вычисления энергии при  $T = 1000$  К и  $n \neq 1$

$$E(n \neq 1) = \langle H/N \rangle = \frac{1}{2} \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \gamma_{\mathbf{k}} \times \frac{\text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR') + \exp(-\beta U/2)}{\text{ch}(\beta U/2) + \text{ch}(\beta UR')} + \frac{1}{2} \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] t_{\mathbf{k}} \frac{\text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR') + \exp(\beta U/2)}{\text{ch}(\beta U/2) + \text{ch}(\beta UR')} - U\bar{x}, \quad (31)$$

$$n \equiv n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\exp(-\beta U/2) + \text{ch}(\beta UR')}{\text{ch}(\beta U/2) + \text{ch}(\beta UR')}. \quad (32)$$

Здесь сначала вычисляется величина  $\bar{x} \equiv |\Delta/N|^2$  из нелинейного относительно  $\bar{x}$  уравнения (32), затем она

используется для вычисления энергии на основе соотношения (31).

б) Система для случая  $T = 1000$  К и  $n = 1$

$$E(n = 1) = \langle H/N \rangle = \frac{1}{2} \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] (2t_{\mathbf{k}} + U) \times \frac{\text{ch}(\beta UR') + Q \text{sh}(\beta UR') + 1}{1 + \text{ch}(\beta UR')} - U\bar{x}. \quad (33)$$

В этом случае, т.е. при  $n = 1$ , уравнение (32) имеет вид

$$1 = \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{\pi} \frac{d\bar{k}_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{\text{th}(\beta UR'/2)}{2R'}. \quad (34)$$

Рассчитываемая по формулам (32) и (34) искомая величина  $\bar{x}$  зависит от четырех параметров:  $\bar{x} = \bar{x}(T, U, \kappa, n)$ .

Для энергии основного состояния, приходящейся на одну ячейку кристалла, получается выражение

$$\langle H/N \rangle_0 \equiv E_0 = U \left\{ \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{k_{\text{bound}}} \frac{dk_{\alpha}}{\pi} \right] \left[ \frac{1}{2} - 2\kappa(\cos \bar{k}_x + \cos \bar{k}_y + \cos \bar{k}_z) \right] (1 + Q) - \bar{x} \prod_{\alpha=1}^D \left[ \int_0^{k_{\text{bound}}} \frac{dk_{\alpha}}{\pi} \right] \frac{1}{2R'} \right\}. \quad (35)$$

Выражение (35) следует рассчитывать совместно с нелинейным уравнением для  $\bar{x}$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2R'} = \int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_z}{\pi} \int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_y}{\pi} \int_0^{\bar{k}_{\text{bound}}} \frac{d\bar{k}_x}{\pi} \left\{ \left( \frac{1}{2} - 2\kappa[(\cos \bar{k}_x + \cos \bar{k}_y + \cos \bar{k}_z)] \right)^2 + \bar{x} \right\}^{-1/2} = 2. \quad (36)$$

Найденное значение искомой величины  $\bar{x} \equiv |\Delta/N|^2$  используется для вычисления энергии основного состояния (35). Уравнение (36) годится для вычисления  $\bar{x}$  и в случае  $n = 1$ .

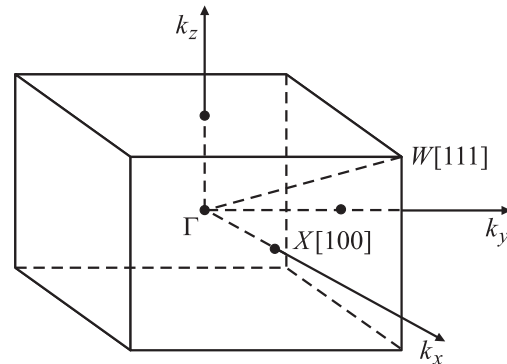
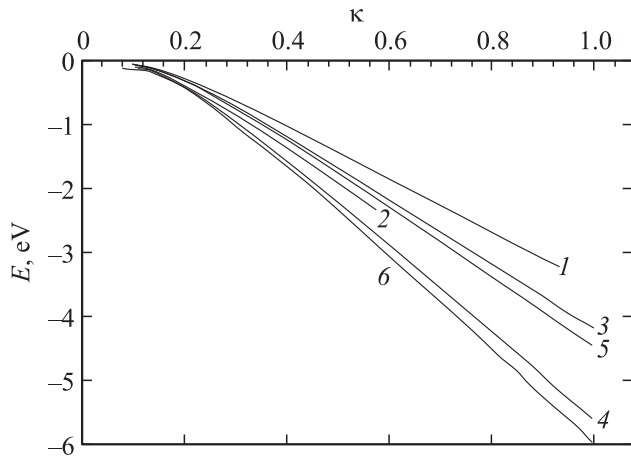
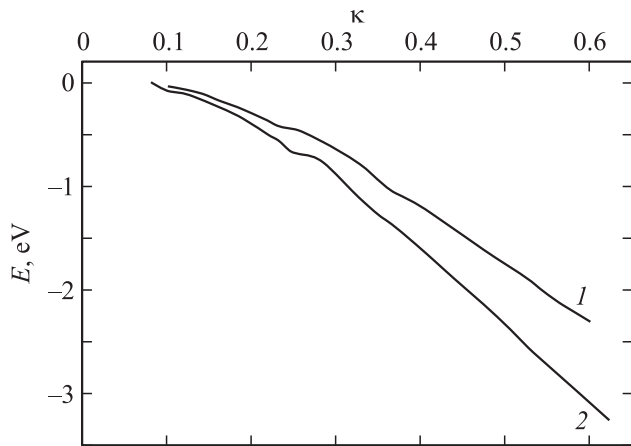


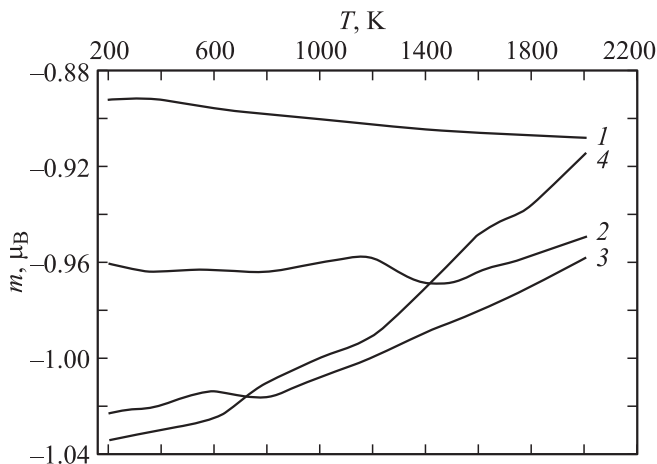
Рис. 1. Первая зона Бриллюэна ПК-решетки. Показаны ее главные оси симметрии и точки симметрии  $\Gamma[000]$ ,  $X[100]$ ,  $W[111]$ .



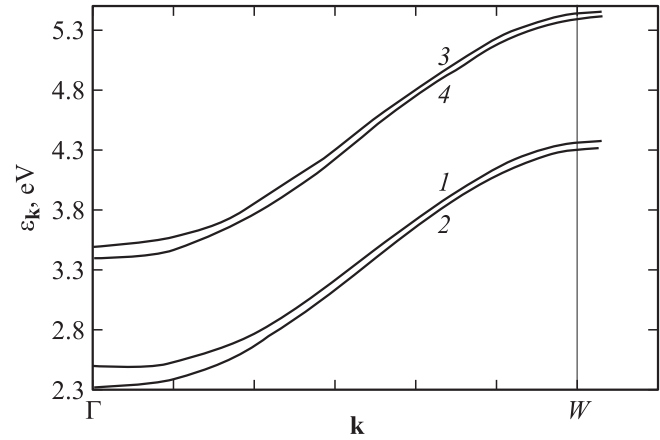
**Рис. 2.** Зависимость энергии  $E$  от  $\kappa = (t/U)$  при  $T = 0$  К для различных значений параметров  $U, n$ .  $U$  eV и  $n$  соответственно: 1 — 3 и 0.5, 2 — 4 и 0.5, 3 — 3 и 1, 4 — 4 и 1, 5 — 3 и 1.5, 6 — 4 и 1.5.



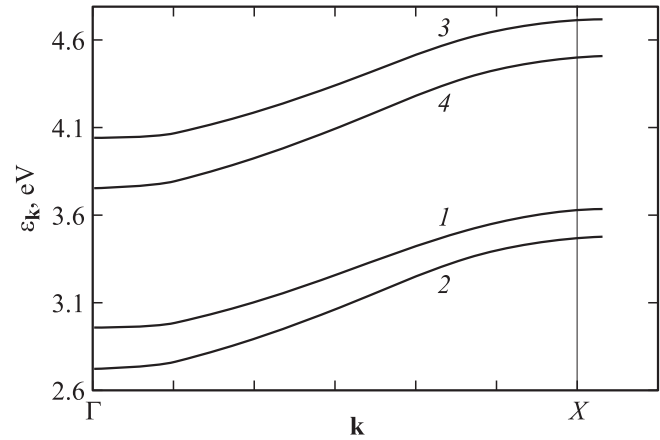
**Рис. 3.** Зависимость энергии  $E$  от  $\kappa = (t/U)$  при  $T = 1000$  К для  $n = 1$  и  $U = 3$  (1) и 4 eV (2).



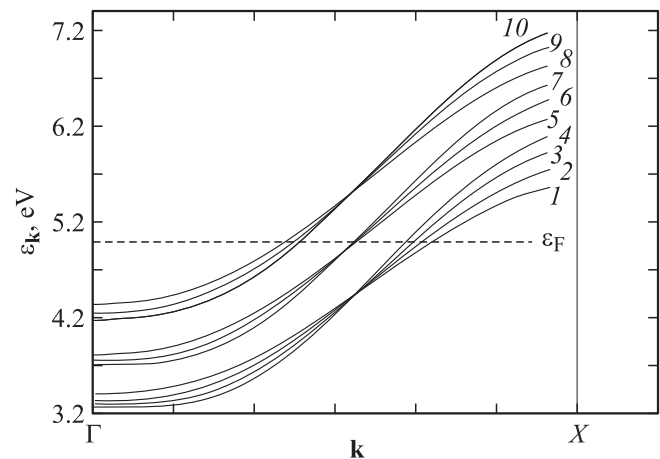
**Рис. 4.** Зависимость намагниченности  $m$  от температуры при  $U = 3$  eV,  $\kappa = 0.067$  и различных значениях параметра  $n$ .  $n = 0.6$  (1), 0.7 (2), 0.8 (3) и 0.9 (4).



**Рис. 5.** Зависимость энергии  $4s$ -зоны  $\epsilon_k$  от волнового вектора для направления [111] при  $T = 1000$  К и различных значениях параметров  $U, \kappa$  и  $n$ .  $U$  (eV),  $\kappa$  и  $n$  соответственно: 1 — 3, 0.067 и 0.5, 2 — 3, 0.067 и 1, 3 — 4, 0.05 и 0.5, 4 — 4, 0.05 и 1.

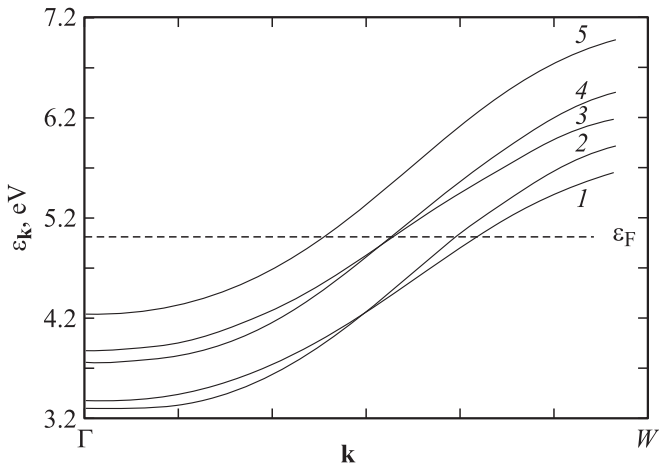


**Рис. 6.** Зависимость энергии  $4s$ -зоны  $\epsilon_k$  от волнового вектора для направления [100] при  $T = 1000$  К и различных значениях параметров  $U, \kappa$  и  $n$ . Обозначение кривых то же, что на рис. 5.



**Рис. 7.** Зависимость энергии  $4s$ -зоны  $\epsilon_k$  от волнового вектора для направления [100] при  $T = 0$  К,  $n = 1.455$  и различных значениях  $U$  и  $t$ .  $U$  (eV) и  $t$  соответственно: 1 — 4 и 0.7, 2 — 4 и 0.8, 3 — 4 и 0.9, 4 — 4 и 1, 5 — 4.5 и 0.8, 6 — 4.5 и 0.9, 7 — 4.5 и 1, 8 — 5 и 0.8, 9 — 5 и 0.9, 10 — 5 и 1. Показано также положение энергии Ферми  $\epsilon_F \approx 5$  eV.





**Рис. 8.** Зависимость энергии 4s-зоны  $\varepsilon_k$  от волнового вектора для направления [111] при  $T = 0$  К,  $n = 1.455$  и различных значениях  $U$  и  $t$ .  $U$  (eV) и  $t$  соответственно: 1 — 4 и 0.25, 2 — 4 и 0.3, 3 — 4.5 и 0.25, 4 — 4.5 и 0.3, 5 — 5 и 0.3. Показано также положение энергии Ферми  $\varepsilon_F = 5$  eV.

Намагниченность рассчитывалась по формулам (24) и (25) в зависимости от температуры, значений  $n$  и  $\kappa$ .

Результаты расчетов по приведенным выше формулам приводятся на рис. 1–8.

## 8. Заключение

Проведен анализ поведения энергии, электронных спектров и намагниченности сжатого кальция в зависимости от разных значений его внутренних параметров и температуры. Показано, что энергия и электронные спектры сжатого кальция характеризуются плавной зависимостью от всех параметров. В рассмотренном диапазоне параметров кальций обладает вполне устойчивой кристаллической структурой, и, вероятно, именно поэтому данная структура (ПК-решетка) остается устойчивой в широком интервале экспериментально изученных внешних давлений: до 80 GPa и более [6,7]. Из зависимости энергии  $\varepsilon_k$  от квазиимпульса  $\mathbf{k}$  электрона в двух главных направлениях симметрии первой зоны Бриллюэна (рис. 7, 8), вычисленных при  $T = 0$  К,  $n = 1.455$ ,  $U = 4, 4.5, 5$  eV и разных значениях энергии перескока  $t$ , видно, что значения  $U = 4$  eV и  $t = 0.25$  eV ( $(t/U) = 0.0625$ ) для зоны  $\varepsilon_k$  в направлении [111] и то же значение  $U = 4$  eV при  $t = 0.7$  eV ( $(t/U) = 0.175$ ) для зоны  $\varepsilon_k$  в направлении [100], пересечение зоны  $\varepsilon_k$  с уровнем Ферми  $\varepsilon_F \approx 5$  eV находятся в хорошем согласии со значением электронного заполнения 4s-зоны в сжатом состоянии  $n_{4s} \approx 1.5$ , найденным еще в пионерских расчетах сжатого кальция Гандельманом и его сотрудниками в приближении сферических ячеек Вигнера–Зейтца [9]. Заметим, что в работе [7] эта задача решалась с использованием модной в настоящее время теории функционала плотности (DFT) (разумеется, как почти и всегда, в приближении локальной

плотности (LDA)), при этом полученные результаты, совпадают с опубликованными еще в 1970 г. в работе Гандельмана с сотрудниками [9].

Следует также отметить, что выражение (29) для энергии основного состояния удовлетворяет двум предельным случаям, а именно при  $U = \infty$  и  $n = 1$  энергия равна нулю [11], а при  $U \rightarrow 0$  энергия  $E_0 \rightarrow t_k$ , как и следовало ожидать.

Что касается намагниченности, то выражение (25) при  $n = 1$  дает  $m = 0$ , если  $U = 0$ ;  $m = -1$ , если  $U = \infty$  и  $T = 0$  К. Таким образом, система оказывается в рассматриваемом приближении ферромагнитной. Действительно, так как  $n_\uparrow + n_\downarrow = n = 1$ , из  $m \equiv n_\uparrow - n_\downarrow = -1$  следует, что на любом узле  $n_\downarrow = 1$  и  $n_\uparrow = 0$ . В связи с этим стоит напомнить о точном результате Нагаоки [12], согласно которому рассматриваемая здесь система при  $U = \infty$  и  $T = 0$  К будет ферромагнитной, если число  $s$ -электронов будет на единицу больше (меньше) числа узлов в ПК-решетке. Однако если  $U < \infty$  и  $n = 1$ , то основное состояние не может быть ферромагнитным при любом  $U < \infty$  [13], но при определенном соотношении между  $t$  и  $U$  ( $t/U \ll 1$ ) основное состояние заведомо окажется антиферромагнитным, т.е.  $m = 0$ , что будет означать  $n_\downarrow = n_\uparrow = 1/2$ .

## Приложение

Во-первых, представляется полезным отметить некоторые особенности рассмотренной  $p$ - $h$ -системы по сравнению с электронной системой в задаче БКШ. В  $p$ - $h$ -системе притяжение между  $p$ -фермионами и  $h$ -фермионами существует во всей области первой зоны Бриллюэна, а не только в окрестности поверхности Ферми, как в задаче БКШ для сверхпроводящих электронов. Эти электроны имеют спины противоположного направления, тогда как спины  $p$ - и  $h$ -фермионов направлены одинаково. Интенсивность взаимодействия сверхпроводящих электронов слабая, поскольку здесь оно есть сумма прямого электрон-электронного взаимодействия и электрон-фононного, тогда как взаимодействие между  $p$ - и  $h$ -фермионами является прямым кулоновским с интенсивностью  $(-U)$ , которое можно менять в широких пределах.

Во-вторых, рассмотрим расщепление УД (9) по схеме, которую можно назвать обобщенным аналогом схемы Валатина, проведенной им в задаче БКШ. Как оказалось [10], результаты оригинальной теории БКШ (они получены минимизацией свободной энергии, соответствующей их модели) можно очень просто получить [3], если точные УД ( $k \equiv \mathbf{k} \uparrow$ ;  $-k \equiv -\mathbf{k} \downarrow$ )

$$[\hat{C}_k, H_{\text{BCS}}]_- = \varepsilon_k \hat{C}_k + \frac{V}{N} \hat{C}_{-k}^+ \hat{\Delta} = \left( \varepsilon_k + \frac{V}{N} \right) \hat{C}_k + \frac{V}{N} \hat{\Delta} \hat{C}_{-k}^+,$$

$$[\hat{C}_{-k}^+, H_{\text{BCS}}]_- = \frac{V}{N} \hat{\Delta}^+ \hat{C}_k - \varepsilon_k \hat{C}_{-k}^+$$

линеаризовать по схеме Валатина

$$[\hat{C}_k, H_{\text{BCS}}]_- \approx \varepsilon_k \hat{C}_k + \frac{V}{N} \langle \hat{\Delta} \rangle \hat{C}_{-k}^+,$$

$$[\hat{C}_{-k}^+, H_{\text{BCS}}]_- \approx \frac{V}{N} \langle \hat{\Delta}^+ \rangle \hat{C}_k - \varepsilon_k \hat{C}_{-k}^+,$$

где гамильтониан БКШ имеет вид

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (\hat{n}_{\mathbf{k}} + \hat{n}_{-\mathbf{k}}) + \frac{V}{N} \hat{\Delta}^+ \hat{\Delta}.$$

К сожалению, бытует мнение (правда, не все так считают [14]), что правомерность этих расщеплений связана именно со слабостью результирующего взаимодействия, учтенного в гамильтониане БКШ. Фактические расчеты показывают, что это не так: расщепление фактически имеет параметрную (т.е. основанную на учете малых параметров задачи), а структурную (т.е. основанную на характере структуры уравнения) основу, и потому формально-математически оно всегда правомерно, но содержательным оно может оказаться только в том случае, когда взаимодействие имеет характер притяжения (тогда могут появиться нетривиальные решения). Суть любого расщепления сводится к желанию линеаризовать исходные, обычно нелинейные УД. Разумеется, линеаризацию можно проводить и в самом гамильтониане, и тогда УД автоматически окажутся линейными. Как показывает опыт использования подобных гамильтонианов [3], процедура линеаризации не обязательно всегда и полностью выхолощивает физическую суть, имевшуюся в исходном гамильтониане. Более того, при удачном проведении этой процедуры именно этот прием как раз и позволяет выделить физически наиболее важную часть исходного гамильтониана и таким образом освободиться от ненужных и к тому же часто просто непробиваемых математических сложностей, поскольку математическое выражение физического существа вопроса, как правило, оказывается более простым. Здесь достаточно сослаться на такие примеры [3], как модельный гамильтониан Боголюбова для исследования наиболее низколежащих элементарных возбуждений слабо неидеального Бозе-газа (этот гамильтониан и сам является линейным [3]), линейные УД Валатина в теории сверхпроводимости, которые оказываются точными для линеаризованного гамильтониана БКШ [3], полуполлинеаризованный гамильтониан Гейзенберга [3], который приводит к линейным УД для операторов поперечных компонент спинов, откуда следуют все результаты Тябликова [15] и теории Гинзбурга-Файна [16] для ферро- и антиферромагнетиков [3]. И в настоящей работе проведенные нами расщепления приводят к физически содержательным результатам, а что касается заполненности электронами  $4s$ -зоны, то она хорошо согласуется с результатами работ [7,9].

Один из авторов (М.Ф.С.) выражает искреннюю признательность В.В. Баканову и Д.С. Кондратьеву за помощь при переоформлении графического материала.

## Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
- [2] S. Schubin, S. Wonsowsky. Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934).
- [3] М.Ф. Сарры. УФН **161**, 47 (1991).
- [4] Д. Шриффер. Теория сверхпроводимости. Наука, М. (1965). 487 с.
- [5] H. Shiba. Prog. Theor. Phys. **48**, 2171 (1972).
- [6] В.Е. Фортвов, А.М. Молодец, В.И. Постнов, Д.В.Шахрай, К.Л. Каган, Е.Г. Максимов, А.В. Иванов, М.В. Магницкая. Письма в ЖЭТФ **79**, 425 (2004).
- [7] R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson. Phys. Rev. Lett. **75**, 3473 (1995).
- [8] New models and numerical codes for processes in condensed media. Int. workshop. Proceedings. Oxford (1997). P. 221.
- [9] А.И. Воропинов, Г.М. Гандельман, В.Г. Подвальный. УФН **100**, 193 (1970).
- [10] Д. Пайнс. Проблема многих тел. ИИЛ, М. (1963). 342 с.
- [11] C. Herring. Magnetism. V. IV / Eds G. Rado, H. Suhl. N.Y.-London (1966).
- [12] Y. Nagaoka. Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
- [13] G. Kemeny. Phys. Lett. **25A**, 307 (1967).
- [14] С.В. Вонсовский, М.С. Свирский. ТМФ **5**, 1957 (1992).
- [15] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, М. (1965). 467 с.
- [16] В.Л. Гинзбург, В.М. Файн. ЖЭТФ **39**, 1323 (1960).