

Диэлектрическое и проводящее состояния кристалла. Локализация и делокализация электронных состояний

© Е.К. Кудинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 ноября 1998 г.)

На основе первых принципов рассмотрен вопрос о локализованных (в смысле Мотта) и делокализованных (зонных) состояниях электрона в кристалле. Критерием различия между этими состояниями является поведение недиагональных элементов одночастичной электронной матрицы плотности $\langle \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}') \rangle$ при $T = 0$. Локализации соответствует ее экспоненциальное убывание при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$, а делокализации — степенное. Этому соответствует аналитичность матрицы плотности в \mathbf{k} -пространстве зоны Бриллюэна в первом случае и особенность (Ферми-ступенька) во втором. Эта неаналитичность приводит также к степенному убыванию корреляционных функций. В нормальной системе локализации соответствует диэлектрическое состояние, а делокализации — проводящее. Показано, что введенный критерий локализации применим и к неупорядоченным системам.

Обсуждается также вопрос о локализации электронов в сверхпроводниках. Отмечено, что в сверхпроводящем состоянии БКШ и в модели локализованных пар выполняется упомянутый выше критерий локализации. Причиной же глубокого различия свойств диэлектрического и сверхпроводящего состояний является то, что в основном состоянии диэлектрика статические флуктуации числа электронов $\langle (\Delta N)^2 \rangle_0$ отсутствуют, а в сверхпроводнике ODLRO приводит к отличным от нуля флуктуациям N квантовой природы.

Большое количество явлений в кристаллах может быть понято лишь в предположении, что наряду с зонными состояниями в идеальном кристалле могут реализоваться и состояния локализованные. Так, состояние моттовского диэлектрика и переход Мотта (диэлектрик–проводник) интерпретируются именно в предположении локализованности электронов [1,2].¹

Еще давно Гуденафом [5] в рамках полупирического подхода было показано, что систематизация свойств соединений переходных металлов естественно приводит к предположению о существовании в кристалле двух типов электронных состояний — зонных и локализованных.

Представление о наличии двух типов электронных состояний лежит в основе концепций “смешанной валентности” и “тяжелых фермионов”.

Во многих случаях локализованные состояния в кристалле описываются моделью зоны нулевой ширины. Однако в зонной модели (пренебрегающей взаимодействием электронов) бесконечно узкие зоны в принципе не могут реализоваться. Поэтому задача о локализованных состояниях с необходимостью требует учета взаимодействия.

Следует заметить, что до сих пор отсутствует достаточно общее определение самого понятия “локализация”; говоря о локализации авторы обычно опираются на определенные модельные представления.

В принципе природа локализации электронов вследствие их взаимодействия могла бы быть выяснена в результате исчерпывающего рассмотрения достаточно простой модели. На эту роль в течение длительного времени претендовала модель Хаббарда [6]. Однако несмотря на

видимую простоту, ее корректное исследование связано с большими математическими трудностями. Конкретные результаты получаются ценой ряда неконтролируемых предположений, а их интерпретация затруднительна.

Целесообразно рассмотреть вопрос о локализованных состояниях электрона в кристалле, исходя из первых принципов, без использования модельных представлений. Этому посвящена данная статья. Ее главная цель — продемонстрировать, что аналитические свойства одноэлектронной матрицы плотности в \mathbf{k} -пространстве тесно связаны с интуитивным представлением о локализации и могут служить базой для придания точного смысла подобным понятиям.

Данная статья должна рассматриваться как продолжение статьи [7], в которой исследовался вопрос об общем критерии различия между проводником и диэлектриком. (Первый ее раздел играет вспомогательную роль. В нем на основе модельных представлений иллюстрируются свойства, которые в дальнейшем будут получены из общих соображений).

1. Приближение Хартри. Локализованные и зонные состояния

Цель данного раздела — продемонстрировать на базе простых модельных представлений существенные для дальнейшего черты задачи. Ряд моментов, важных лишь при детальном исследовании моделей опущен без комментариев.

Рассмотрим простейшую модель, в которой может реализоваться моттовское диэлектрическое состояние. Это — периодическая решетка N ионов с $N_e = N$ элек-

¹ Задолго до Мотта (1936 г.) локализованные состояния использовались Шубиным и Вонсовским в их “полярной модели металла” [3], которая впоследствии развивалась также Боголюбовым [4].

тронами. Полевые операторы $\hat{\psi}^+$, $\hat{\psi}$ выбираем в виде

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{m}\sigma}, \quad (1)$$

\mathbf{m} — радиус-вектор узла решетки, $\varphi_{\mathbf{m}} = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{m})$ — ортонормированный набор орбиталей, локализованных в узлах решетки, $a_{\mathbf{m}\sigma}^+$, $a_{\mathbf{m}\sigma}$ — Ферми-операторы рождения и уничтожения электрона со спином σ на узле \mathbf{m} . Гамильтониан системы есть

$$H = H_0 + W, \quad H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right),$$

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2)$$

$U(\mathbf{r})$ — периодический потенциал ионов, $V(\mathbf{r})$ — кулоновское отталкивание.

Базовый набор одноэлектронных функций $\{\varphi_{\mathbf{m}}\}$ заведомо неполон. Поэтому даже если мы найдем точное основное состояние гамильтониана (2) на этом базисе (т.е. в представлении операторов (1)), его волновая функция Φ_0 и энергия E_0 будут функционалами от $\{\varphi_{\mathbf{m}}\}$. Полное определение основного состояния включает по этому также минимизацию E_0 по набору функций $\{\varphi_{\mathbf{m}}\}^2$. Волновую функцию основного состояния ищем в виде

$$\Phi_0 = \prod_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}\sigma_{\mathbf{m}}}^+ |0\rangle = \varphi_0\{\sigma_{\mathbf{m}}\}, \quad (3)$$

$\sigma_{\mathbf{m}}$ — проекция спина на узле \mathbf{m} . Ограничимся приближением Хартри, отбрасывая в выражении для $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ обменные члены, зависящие от спиновой конфигурации $\{\sigma_{\mathbf{m}}\}$. Получим

$$E_0 = \sum_{\mathbf{m}} \int \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) H_0 \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} \int \varphi_{\mathbf{m}}^2(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{m}'}^2(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4)$$

Минимизируя E_0 по $\varphi_{\mathbf{m}}$ при условии $\int \varphi_{\mathbf{m}} \varphi_{\mathbf{m}'} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ (решения уравнений Хартри не ортогональны автоматически!), имеем

$$H_0 \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} \int \varphi_{\mathbf{m}'}^2(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \Lambda_{\mathbf{m}} \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} \Lambda_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\mathbf{m}'}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

$\Lambda_{\mathbf{m}}$, $\Lambda_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ — лагранжевы множители. Ищем $\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ в виде $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{m})$, тогда $\Lambda_{\mathbf{m}}$ не зависит от \mathbf{m} , $\Lambda_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = \Lambda(\mathbf{m} - \mathbf{m}')$.

² Во многих задачах важен только тип базисных функций, но не их конкретный вид, поэтому такая минимизация обычно опускается. Однако при рассмотрении принципиальных вопросов эта процедура необходима. Недостаточное осознание необходимости такой процедуры во времена БКШ привело к дискуссиям по поводу калибровочной инвариантности.

В результате система (5) сводится к одному уравнению (интегро-дифференциально-разностному). Отметим, что из-за исключения в $\sum_{\mathbf{m}}$ члена с $\mathbf{m} = \mathbf{m}'$ эффективный потенциал в (5) не является периодическим: потенциал притяжения иона \mathbf{m} не экранируется облаком локализованного на нем электрона, как на прочих. (Это реализует моттовское представление о притяжении электрона и дырки — моттовская локализация). Очевидно, что при увеличении постоянной решетки a решение (5) будет стремиться к функции $\varphi_{0\mathbf{m}}$ изолированного атома. При сближении ионов упомянутый потенциал ослабляется из-за экранирующего действия электронных облаков соседей (эффективная яма становится мельче и уже). При достаточно больших значениях a состояние будет диэлектрическим (моттовский диэлектрик), вследствие образования щели в спектре токовых возбуждений (двойка + дырка) из-за кулоновского отталкивания двух электронов, находящихся на одном узле. Состояние, соответствующее минимуму энергии будет 2^N -кратно вырождено по спинам. Учет обменного взаимодействия приводит к упорядочению спинов и частичному снятию этого вырождения.

Решение вида (3) не единственное. Другим решением является решение зонного типа. При этом полевые операторы берутся в виде

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (1a)$$

где \mathbf{k} — квазиимпульс, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{k})$ — функции блоховского типа, $\sum_{\mathbf{k}}$ — суммирование по зоне Бриллюэна. Волновая функция системы ищется в виде

$$\Phi_{0b} = \prod_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}\downarrow}^+, \quad (3a)$$

значения \mathbf{k} соответствуют половинному заполнению зоны Бриллюэна.

Вариационная процедура приводит к уравнению для функций $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, которое в отличие от (5) является трансляционно-инвариантным

$$H_0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' |\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Lambda_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5a)$$

Таким образом, существуют два типа основного состояния нашей задачи, соответствующие двум способам выбора пробной волновой функции: состояние типа (3), где электроны локализованы на узлах решетки, и типа (3a), в котором электроны заполняют половину зоны Бриллюэна. Решения первого типа соответствуют модели Гайтлера–Лондона, а второго — модели Блоха. Свойства состояний второго типа адекватно описываются моделью невзаимодействующих электронов в отличие от состояний первого типа, для которых взаимодействие играет определяющую роль.

Довольно очевидно (это подтверждается элементарной оценкой), что при $a \rightarrow \infty$ энергетически выгодным является состояние (3), а при малых a — зонное состояние (3а). Возможны, по крайней мере, два типа изменения состояния системы, которые можно интерпретировать как переход диэлектрик–проводник.

1) В первом случае $\varphi_m(\mathbf{r})$ в существенной области значений a убывает экспоненциально при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$. В пренебрежении обменными эффектами (т.е. снятием спинового вырождения) состояние (3) удобно описать матрицей плотности — смесью всех 2^N спиновых конфигураций с равными весами

$$\rho_0 = 2^{-N} \sum_{\{\sigma_m\}} \langle 0 | \prod_m a_{m\sigma_m}^+ \dots \prod_m a_{m\sigma_m}^+ | 0 \rangle \quad (6)$$

(среднее значение оператора \hat{A} получается, если вместо точек подставить \hat{A}). В состоянии (6) отличны от нуля лишь те средние от произведений a^+ , a , в которых наряду с $a_{m\sigma}$ входит и $a_{m\sigma}^+$, причем

$$\langle n_{m\sigma} \rangle_0 = \frac{1}{2}, \quad \langle n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \rangle_0 = 0, \quad (n_i = a_i^+ a_i). \quad (7)$$

Диэлектрическое состояние (3), (6) реализуется, если оно соответствует минимуму энергии, должно быть, например, невыгодным образованием пар ”электрон с квазиимпульсом \mathbf{k} — дырка с $\bar{\mathbf{k}}$ ”. Нормированная матрица плотности такого (возбужденного) состояния $\rho_1(\mathbf{k}\bar{\mathbf{k}})$ получается из (6) заменой

$$\prod_m a_{m\sigma_m}^+ \rightarrow 2a_{k\sigma}^+ a_{\bar{k}\sigma'} \prod_m a_{m\sigma_m}^+, \quad (8)$$

$$a_{k\sigma} = N^{-1/2} \sum_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} a_{m\sigma_m}.$$

Используя явный вид ρ_0 , ρ_1 , получим, что энергия ρ_1 превышает E_0 на

$$\Delta E(\mathbf{k}, \bar{\mathbf{k}}) = \frac{1}{2} [\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\bar{\mathbf{k}})] + \frac{U}{2}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} J(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}, \quad (9)$$

$$J(\mathbf{g}) = \int \varphi_m H_0 \varphi_{m+\mathbf{g}} d\mathbf{r},$$

$$U = \int \varphi_m^2(\mathbf{r}) \varphi_m^2(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (10)$$

U — энергия Хаббарда. $\Delta E(\mathbf{k}, \bar{\mathbf{k}})$ минимальна при \mathbf{k} , соответствующему $\min \varepsilon(\mathbf{k})$ и $\bar{\mathbf{k}} = \max \varepsilon(\mathbf{k})$. Так как $\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) = 0$, $\min \varepsilon(\mathbf{k}) = -\varepsilon_0 < 0$, $\max \varepsilon = \varepsilon_1 > 0$, т.е. получаем условие $\min E_0$

$$\min \Delta E = \Delta E_0 = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{2} + \frac{U}{2} > 0. \quad (11)$$

Это — известное условие положительности щели в спектре токовых возбуждений моттовского диэлектрика (в рамках модели Хаббарда). Пусть при сжатии кристалла при некотором $a = a_c$ величина ΔE_0 обращается в нуль,

далее при $a < a_c$ $\Delta E_0 < 0$. Это свидетельствует о неустойчивости диэлектрического состояния при $a < a_c$, что должно отразиться на термодинамическом критерии устойчивости: при $a < a_c$ изотермическая сжимаемость (при $T = 0$) $\partial P / \partial V$ становится положительной (изменению a соответствует изменение объема V , т.е. a_c соответствует V_c). При $V < V_c$ ($a < a_c$) система скачком перейдет в устойчивую фазу с меньшей энергией; из этого также следует, что при некотором $V > V_c$ энергии фаз сравниваются, т.е. реализуется обычный переход I рода без параметра порядка³ (с возможностью существования критической точки, в которой переход непрерывен). При этом конечная фаза может оказаться как проводящей, так и диэлектрической.

2) Второй случай связан с возможностью плавного изменения характера убывания решения (5) при изменении a . Может оказаться, что при уменьшении a для $a < a_c$ экспоненциальный характер убывания плавно сменится степенным, причем условие устойчивости сохранится. Имеются основания полагать (это будет видно из дальнейшего изложения), что степенному убыванию волновой функции такого состояния $\tilde{\varphi}_m(\mathbf{r})$ соответствует проводящее (или промежуточное между диэлектрическим и проводящим) состояние кристалла. Тогда следует ожидать непрерывного перехода диэлектрик–проводник, причем особенности будут слабее, чем у перехода II рода. Данный случай не может быть описан в рамках стандартного метода Хартри, поскольку самосогласованный потенциал в (5) всегда имеет кулоновский ”хвост” $\sim |\mathbf{r}|^{-1}$. В этом случае имеется бесконечное число связанных состояний и, следовательно, решение (5), соответствующее низшей энергии, всегда будет убывать экспоненциально. Для его реализации следовало бы модифицировать метод Хартри так, чтобы учесть экранировку. Проведенное здесь рассуждение есть по сути дела модифицированное изложение соображений Мотта. Принимая его аргументацию в пользу лавинного характера такого перехода, можно сделать вывод, что в общем случае такой плавный переход невозможен, и может реализоваться лишь в форме критической точки.

Приведем выражения для одночастичной матрицы плотности, свернутой по спином, для упомянутых случаев. Для состояния, описываемого матрицей плотности (6)

$$\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\sigma} \langle \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}') \rangle = \sum_{\sigma m} \langle n_{m\sigma} \rangle_0 \varphi_m(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}') = \sum_m \varphi_m(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}'). \quad (12)$$

³ В работе [7] было показано, что в проводящем состоянии имеется аномально флуктуирующая переменная: дипольный момент электронной системы $\mathbf{d} = -e \sum \mathbf{r}_i$, где \mathbf{r}_i — координата i -го электрона. Именно, при $T = 0$ величина $V^{-1} \langle d_x^2 \rangle$ имеет порядок $V^{1/3}$, в то время как для возникновения параметра порядка должно быть V^1 .

Для состояния (3а) (случай 1))

$$\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}; k < k_c} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'),$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Для случая 2), $V < V_c$

$$\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{m}} \tilde{\varphi}_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})\tilde{\varphi}_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}'). \quad (14)$$

Имеется существенное различие в поведении $\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}')$. В состоянии (6) $\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ убывает экспоненциально при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$. В состоянии (3а) и в случае 2) ρ убывает степенным образом (это следует из неаналитичности $n(\mathbf{k})$ в (13) и степенного убывания $\tilde{\varphi}_{\mathbf{m}}$ в (14)).

Итак, модельное рассмотрение показывает:

1) в общем случае переход диэлектрик–проводник является переходом I рода, сопровождающийся потерей термодинамической устойчивости электронной системы (случай 1). Непрерывный переход (случай 2) может реализоваться лишь в качестве критической точки;

2) в диэлектрике электронные состояния локализованы (экспоненциальное убывание $\varphi_{\mathbf{m}}$) (3), (6), в проводнике они делокализованы (3а). Это различие отражается также в поведении одноэлектронной матрицы плотности при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$. (Нетрудно убедиться, что и матрицы плотности высших порядков

$$\langle \hat{\varphi}_{\sigma_1}^+(\mathbf{r}_1)\hat{\varphi}_{\sigma_2}^+(\mathbf{r}_2) \dots \hat{\varphi}_{\sigma'_1}(\mathbf{r}'_1)\hat{\varphi}_{\sigma'_2}(\mathbf{r}'_2) \dots \rangle \quad (15)$$

обнаруживают подобное же различие в асимптотическом поведении при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| \rightarrow \infty$).

2. Электронная одночастичная матрица плотности кристалла

Мы примем, что упомянутое выше экспоненциальное убывание одночастичной электронной матрицы плотности при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$, реализующееся в модели моттовского диэлектрика является основной характеристикой локализованного состояния электронной системы. Соответственно, степенное убывание этой матрицы будем считать признаком делокализации. Тривиальная иллюстрация сказанного — матрицы плотности связанного электронного состояния и состояния непрерывного спектра в атоме.⁴

⁴ Отметим, что в недавно появившемся сообщении [8] предлагается критерий диэлектрической природы состояния, по сути аналогичный приведенному выше. Авторы [8] ограничиваются рассмотрением некоторой конкретной модели, не претендуя на общее рассмотрение, основанное на первых принципах. Заметим, что в [8] диэлектрическая природа состояния отождествляется с локализацией, что как будет видно из дальнейшего рассмотрения, не всегда верно.

Рассмотрим одноэлектронную матрицу плотности, свернутую по спиновой переменной⁵

$$\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\sigma} \langle \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}') \rangle. \quad (16)$$

Будем считать, что ρ_0 нормирована на полное число электронов N_e ,

$$\int \rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}') d\mathbf{r} = N_e. \quad (17)$$

Матрица $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ как всякая частичная матрица плотности есть эрмитова матрица с неотрицательными собственными значениями. Собственные функции ψ и собственные значения n удовлетворяют однородному линейному интегральному уравнению с ядром $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$

$$\int \rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = n\psi(\mathbf{r}), \quad n \geq 0. \quad (18)$$

Матрица плотности основного состояния кристалла инвариантна при преобразованиях группы симметрии кристалла. Разложение ее по собственным функциям имеет вид [4]

$$\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k}\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}'), \quad (19)$$

$$\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad \sum_{\mathbf{k}\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k}) = N_e,$$

$\psi_{\mathbf{k}\alpha}$ — функция блоховского типа; α — ”зонный” индекс, вообще говоря, число членов в \sum_{α} (число ”зон”) бесконечно;⁶ \mathbf{k} — квазиволновой вектор; $\sum_{\mathbf{k}}$ — суммирование по зоне Бриллюэна (ЗБ). Запишем оператор $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$ в базисе функций $\psi_{\mathbf{k}\alpha}$, $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \psi_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$. Сравнивая ρ_0 из (16) с (19), видим, что $n_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\sigma} \langle a_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\alpha\sigma} \rangle$, т.е. $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ имеет смысл среднего числа электронов в состоянии с заданными \mathbf{k} , α . Так как a^+ , a есть Ферми-операторы, то $0 \leq n_{\alpha}(\mathbf{k}) \leq 2$, поэтому наиболее сильной неаналитичностью $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ может быть разрыв первого рода (Ферми-ступенька). Поскольку ядро в (18) обладает полной симметрией системы, то свойства симметрии $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ такие же, как у одноэлектронной энергии $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$ зонной теории, а величины $n_{\alpha}(\mathbf{k})$, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ периодичны в \mathbf{k} -пространстве с периодом обратной решетки.

Рассмотрим сначала случай кристалла низкой симметрии, когда все ”зоны” невырождены. Пусть в (19) все $n_{\alpha}(\mathbf{k})$, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ аналитичны как функции \mathbf{k} на всей вещественной оси. Тогда можно утверждать, что $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ убывает

⁵ Мы всюду далее пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием. В дальнейшем станет ясно, что его учет не повлияет на основные выводы работы. Поскольку мы интересуемся свойствами, связанными с зарядом, который является спиновым инвариантом, достаточно ограничиться спин-инвариантной частью матрицы плотности.

⁶ Конечность числа ”зон” означала бы неполноту набора собственных функций ядра $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ (вырождение ядра), откуда бы следовало, что волновая функция основного состояния является линейной комбинацией произведений неполного набора одноэлектронных функций. Это возможно лишь для специальных модельных гамильтонианов, к числу которых относится и гамильтониан зонной модели.

экспоненциально при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$. Действительно, переходя в (19) к функциям Ванье

$$\varphi_{m\alpha} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (20)$$

имеем

$$\begin{aligned} \rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}') &= \sum_{\alpha m m'} S_{\alpha}(\mathbf{m} - \mathbf{m}') \varphi_{m\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{m'\alpha}(\mathbf{r}'), \\ S_{\alpha}(\mathbf{m}) &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} n_{\alpha}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Если $u_{\mathbf{k}\alpha}$ аналитична по \mathbf{k} (что всегда справедливо для невырожденной зоны), то функция Ванье $\varphi_{m\alpha}$ при $r \rightarrow \infty$ убывает экспоненциально (точнее, быстрее любой степени r^{-1} [9]). Доказательство этого утверждения существенно использует аналитичность $u_{\mathbf{k}\alpha}$ как функции \mathbf{k} , см. Приложение 1. Нетрудно установить, что и $S_{\alpha}(\mathbf{m})$ также убывает экспоненциально при $|\mathbf{m}| \rightarrow \infty$.⁷

Если же для некоторого α функция $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ имеет разрыв на некоторой поверхности в \mathbf{k} -пространстве, то убывание ρ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ будет степенным (как $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-2}$).

Итак, локализация электронных состояний соответствует аналитичность чисел заполнения $n_{\alpha}(\mathbf{k})$, делокализации — их неаналитичность.

В случае вырождения "зон" (как вследствие симметрии кристалла, так и случайного) величины $n_{\alpha}(\mathbf{k})$, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ имеют как функции \mathbf{k} особенности типа точек ветвления на элементах стыка "зон". Поэтому функции Ванье в этом случае убывают не экспоненциально, но степенным образом, а отдельные слагаемые в (19) имеют подобные особенности.

Тем не менее можно показать, что в случае, когда помимо таких особенностей в задаче нет других особенностей по \mathbf{k} ,⁸ после суммирования по α в (19) их вклады сокращаются. Это же относится и к подобным суммам (например, $\sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k})$), в которых суммирование проводится по группе "зон", стыкующихся в точке \mathbf{k}_c (обычно это точка $\mathbf{k}_c = 0$), соответствующей максимальной симметрии⁹ (см. Приложение 2). В результате выражения

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}'), \\ &\sum_{\alpha} \psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}'), \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (22)$$

оказываются однозначными аналитическими функциями \mathbf{k} . В Приложении 2 показано, что, как и в невырожденном случае, $\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ убывает быстрее любой степени $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$.

⁷ Это следует из известной связи поведения коэффициентов Фурье при $n \rightarrow \infty$ с особенностями разлагаемой функции.

⁸ Точнее говоря, нет особенностей при вещественных \mathbf{k} ; особенности же при комплексных \mathbf{k} (подобная особенность $\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)^2 + \Delta^2}$ возникает в модели БКШ!) не меняют сделанного ниже заключения.

⁹ Поскольку кратность вырождения может быть лишь 2 и 3 (2 и 4 при учете спин-орбитального взаимодействия), такие группы состоят из двух или трех "зон".

Мы видим, что особенности, являющиеся следствием только симметрии кристалла не влияют на экспоненциальный характер асимптотики одноэлектронной матрицы плотности. Поэтому сформулированный выше критерий локализации эквивалентен утверждению, что в локализованном состоянии одночастичная матрица плотности основного состояния в \mathbf{k} -представлении (т.е. величина $\rho(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k})$) аналитична по \mathbf{k} , а сами величины $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ не имеют особенностей, кроме тех, которые являются следствием вырождения.

Асимптотическое убывание $\rho(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ будет степенным, а состояние электронной системы — делокализованным, если какая-либо из величин $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ имеет как функция \mathbf{k} особенности, отличные от особенностей, порожденных вырождением.

Выражаясь кратко, можно сказать, что моттовская локализация означает размывание фермиевской ступеньки. (Заметим, что в основном состоянии неидеального газа $n(\mathbf{k})$ всегда имеет особенность: $\sim k^{-\gamma}$, $0 < \gamma < 2$ для Бозе-газа [10], "ступенька" для Ферми-газа [11]).

3. Примеры

3.1. Зонная модель. Матрица плотности $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ основного состояния зонной модели есть частный случай (19), где $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ равны либо 2 (заполненная зона), либо $2\theta(\mu_0 - \varepsilon_0(\mathbf{k}))$ — фермиевская ступенька (частичное заполнение, μ_0 — химпотенциал при $T = 0$), либо нулю.

Если все зоны невырождены и все $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ равны либо 2, либо 0, то все $n_{\alpha}(\mathbf{k})$ аналитичны по \mathbf{k} во всей ЗБ и так же, как это сделано в Приложении 1, можно показать, что $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$ убывает экспоненциально при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$. В случае вырождения зон убывание будет экспоненциальным, если все стыкующиеся ветви заполнены. Поэтому в рассмотренных случаях, соответствующих зонному диэлектрику, выполняется критерий локализации.

Если реализуется частичное заполнение зон (проводник зонной теории), то убывание становится степенным $\sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-2}$. Если же в случае вырождения часть ветвей пуста, а часть заполнена (такое может случиться, если все состояния одной ветви лежат энергетически выше состояний другой, кроме точки стыка), то неаналитичности не компенсируются, поэтому убывание становится степенным, но более быстрым, чем в случае зонного проводника $\sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-3}$. Это вполне понятно, так как такое состояние (для него иногда употребляется термин "бесщелевой полупроводник II рода") является пограничным между диэлектриком и проводником: сколь угодно малая деформация порождает Ферми-ступеньку.

3.2. Модель Хаббарда. Рассмотрим модель Хаббарда в случае, когда число электронов N_e равно чи-

слу узлов решетки N . Ее гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{m}, \sigma} J a_{\mathbf{m}+\mathbf{g}\sigma}^+ a_{\mathbf{m}\sigma} + \frac{K}{2} \sum_{\mathbf{m}\sigma} n_{\mathbf{m}\sigma} n_{\mathbf{m}-\sigma}. \quad (23)$$

По \mathbf{m} проводится суммирование по узлам решетки, по \mathbf{g} — по ближайшим соседям; $\sigma = \uparrow, \downarrow$ — спиновой индекс. J — интеграл переноса между ближайшими соседями, $K > 0$ характеризует одноузельное кулоновское отталкивание. Простейшее хаббардовское расщепление (Хаббард I [6]) дает такое выражение для $n(\mathbf{k})$ при $T = 0$

$$n(\mathbf{k}) = \sum_{\sigma} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = 1 + \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\sqrt{\varepsilon(\mathbf{k})^2 + K^2}}. \quad (24)$$

Здесь

$$a_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}\sigma}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = J \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}.$$

Легко убедиться, что условие нормировки $\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = N$ для (24) выполнено. $n(\mathbf{k})$ является аналитической и периодической с периодом обратной решетки функцией при вещественных \mathbf{k} (хотя имеет точки ветвления в комплексной области). Поэтому состояние является локализованным (в нашем смысле) при любых значениях вещественных параметров J, K .

В случае $N_e \neq N$ у $n(\mathbf{k})$ появляется особенность типа Ферми-ступеньки, т. е. состояние становится делокализованным.

4. Неупорядоченные системы

Критерий локализации, введенный выше, основывался на асимптотическом поведении матриц плотности в координатном представлении (16), по сути дела не связан с трансляционной инвариантностью и имеет смысл также для неупорядоченных систем. Однако непосредственное использование матрицы (16) в конкретных случаях неудобно. Поэтому для случая трансляционно-инвариантной системы был произведен переход к разложению (19), что позволило переформулировать указанный критерий в терминах аналитических свойств характеристик системы в \mathbf{k} -пространстве.

Разложение (19) основывалось на сохранении квазиимпульса в трансляционно-инвариантной системе. Но в неупорядоченной системе по самому смыслу нет никаких элементов симметрии (мы полагаем, что одним из определяющих свойств неупорядоченной системы невзаимодействующих частиц является утверждение, что в односвязном образце конечного размера все орбитальные состояния невырождены) и на первый взгляд создается впечатление, что никакого иного пути, кроме непосредственного использования (16) в этом случае нет.

Тем не менее и для неупорядоченной системы существует закон сохранения полного тока через сечение образца в стационарном состоянии. Поскольку в односвязной системе полный ток через любое сечение равен

нулю, токовые состояния могут реализоваться только в многосвязном образце. Квантовое число, подобное импульсу, можно ввести, налагая определенные граничные условия и полагая, что объемные свойства не зависят от этих условий (примером этого являются циклические граничные условия). (Мы ограничиваемся рассмотрением трехмерного случая, поскольку низкоразмерные случаи весьма специфичны).

Рассмотрим уравнение Шредингера для электрона в произвольном внешнем постоянном поле $U(\mathbf{r})$.

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (25)$$

Будем искать комплексные решения этого уравнения в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})e^{i\chi(\mathbf{r})}, \quad (26)$$

с вещественными $f(\mathbf{r})$ и $\chi(\mathbf{r})$. Подставляя (26) в (25), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2 f - (\nabla\chi)^2 f) + Uf = \varepsilon f, \quad (27)$$

$$f\nabla^2\chi + 2\nabla\chi\nabla f \equiv \frac{1}{f} \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = f^2 \nabla\chi. \quad (28)$$

$\mathbf{j}(\mathbf{r})$ имеет смысл вектора тока.

Выберем рассматриваемую область в виде параллелепипеда объема V с ребрами L_x, L_y, L_z и отождествим противоположные грани (трехмерный тор). На f и фазу χ наложим следующие условия:

$$f(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = f(x, y, z), \quad (29)$$

$$\chi(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \chi(x, y, z) + 2\pi(s_x + s_y + s_z), \quad (30)$$

где s_x, s_y, s_z — тройка произвольных целых чисел, т. е. при обходе тора к фазе χ добавляется число, кратное 2π . (Условие (30) можно интерпретировать, как наличие вихревых линий, пронизывающих отверстия колец тора, соответствующим направлениям x, y, z , при обходе которых функция χ получает приращения $2\pi s_x, 2\pi s_y, 2\pi s_z$ соответственно). Удобно переписать (30) таким образом:

$$\chi(\mathbf{r}) = \bar{\chi}(\mathbf{r}) + \mathbf{k}\mathbf{r}, \quad (31)$$

где $\bar{\chi}(\mathbf{r})$ — однозначная функция (т. е. подчиняющаяся граничным условиям вида (29)), а \mathbf{k} — вектор с компонентами $2\pi(s_x/L_x, s_y/L_y, s_z/L_z)$. Уравнения (27), (28) совместно с граничными условиями (29), (30) в принципе определяют для всех значений \mathbf{k} собственные значения и функции $\varepsilon(\mathbf{k}), \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Последние можно представить в таком виде¹⁰

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (32)$$

где модулирующий множитель $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \exp(i\bar{\chi}(\mathbf{r}))f(\mathbf{r})$ является ограниченной функцией \mathbf{r} в объеме V и обладает свойством "макроскопической однородности", т. е. интеграл $\int_{\Delta V} |u|^2 d\mathbf{r}$, взятый по макроскопическому объему

¹⁰ Функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ по сути дела совпадают с функциями, введенными Андерсоном, в его пионерской работе [12] о "грязных" сверхпроводниках. Однако в [12] параметр \mathbf{k} в явном виде не вводился.

$\Delta V \ll V$ не зависят от положения ΔV внутри V . (Очевидно, таким свойством обладает и блоховский множитель $u_{\mathbf{k}\alpha}$ зонной теории).

Поскольку собственные функции (32) комплексны, каждому состоянию соответствует плотность тока (28), зависящая от \mathbf{k} . При этом полный ток через сечение, уменьшающее связность области на единицу, сохраняется. (Можно представить себе, что эти функции получаются из состояний $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ свободной частицы в результате адиабатического включения потенциала $U(\mathbf{r})$ при граничных условиях (29), (30). В этом случае каждому значению \mathbf{k} соответствует единственное решение). Ввиду симметрии относительно обращения времени, каждое состояние с $\mathbf{k} \neq 0$ двукратно вырождено. Если $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ есть решение (25), то и $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \equiv \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ является решением (25) с тем же значением энергии.

Отметим, что для полученной таким образом пары функций $\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}^*$ условие ортогональности не выполняется автоматически. Причина этого в том, что квантовое число \mathbf{k} не является собственным значением какого-либо сохраняющегося оператора. Поэтому эту пару следует ортогонализировать, что всегда можно сделать. (По этой же причине не существует закона сохранения вектора \mathbf{k} в элементарных процессах).

В результате мы получим ортонормированную систему собственных функций уравнения (25), которую можно использовать для описания свойств равновесного состояния рассматриваемой системы.

В неупорядоченной системе могут существовать и локализованные решения $\varphi_{\gamma}(\mathbf{r})$ (γ — квантовое число, характеризующее точку локализации), экспоненциально убывающие с расстоянием. Очевидно, связанный с ними сохраняющийся ток всегда равен нулю. Такие состояния являются невырожденными.

Естественно предположить, что локализованные состояния занимают нижнюю часть энергетического спектра, выше далее располагаются делокализованные состояния типа (26). Предполагая, что решения уравнения (25) исчерпываются этими двумя типами, мы видим, что состояние системы невзаимодействующих электронов будет локализованным в нашем смысле, если уровень Ферми не достигает энергетической границы между двумя типами состояний (границы подвижности) и делокализованным, когда уровень Ферми лежит в зоне делокализованных состояний.

Совершенно аналогично тому, как было сделано в Разделе 2, можно построить разложение одноэлектронной матрицы плотности основного состояния системы с взаимодействием по набору функций указанных выше двух типов, которое имеет вид

$$\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}) \varphi_{\gamma}^*(\mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}'). \quad (33)$$

Первый член правой части при $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ всегда убывает экспоненциально, второй же как и ранее, убывает экспоненциально, если $n(\mathbf{k}), u_{\mathbf{k}}$ — аналитические функции \mathbf{k} .¹¹

Заметим, что в проведенном выше рассмотрении не проводилась процедура усреднения по конфигурациям (подход Эдвардса [13]), обычно используемая в подобных задачах. Вообще говоря, такое усреднение не является физически необходимым, представляя собой вычислительный прием, облегчающий получение конкретных результатов. В то же время оно может существенно исказить асимптотическое поведение матрицы плотности.

5. Сверхпроводимость

В модели сверхпроводимости БКШ выражение для одночастичной электронной матрицы плотности основного состояния в однозонном приближении блоховской модели имеет следующий вид:

$$\langle \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \rangle = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \delta_{\sigma,\sigma'} \frac{1}{2V} \times \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} - (\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (34)$$

($\sum_{\mathbf{k}}$ — суммирование по первой зоне Бриллюэна). Мы полагаем, что зонная энергия $\varepsilon(\mathbf{k})$ и щель $\Delta_{\mathbf{k}}$ являются аналитическими и периодическими (с периодом обратной решетки) функциями \mathbf{k} , а $\Delta_{\mathbf{k}}$ отлична от нуля на поверхности Ферми (будем для простоты считать ее постоянной). Таким образом, при $T = 0$ возникновение ODLRO приводит к исчезновению фермиевской особенности вследствие ее смещения в комплексную область и $n(\mathbf{k})$ является аналитической функцией на вещественной оси¹². В соответствии со сказанным ранее, можно утверждать, что рассматриваемая матрица плотности при $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ убывает экспоненциально.

Преобразуем волновую функцию основного состояния БКШ

$$\Phi_0 = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+) |0\rangle, \quad (35)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta^2} + \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta^2}},$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta^2} - \varepsilon(\mathbf{k}) + \mu}{\sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)^2 + \Delta^2}}$$

¹¹ В этом нетрудно убедиться, если, задав определенное направление $\mathbf{r}-\mathbf{r}' = R\mathbf{e}$, $\mathbf{e}^2 = 1$ и направив ось z по \mathbf{e} , интегрировать по частям по такой схеме: $\exp(ik_z R) dk_z = (iR)^{-1} d \exp(ik_z R)$. Все члены получающегося разложения по R^{-1} обращаются в нуль.

¹² При исследовании уравнения для $\Delta_{\mathbf{k}}$ часто в целях упрощения выкладок производят обрезание эффективного потенциала в импульсном пространстве, т.е. вводят сингулярность, отсутствующую в реальной задаче. Подобные сингулярности мы, естественно, игнорируем. Единственной сингулярностью, которую мы учитываем, является Ферми-ступенька в нормальном состоянии при $T = 0$.

следующим образом:

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \exp\left(\frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+\right) |0\rangle \\ &= \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}\right) \exp\left(\sum_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+\right) |0\rangle.\end{aligned}\quad (36)$$

В сумме по \mathbf{k} , стоящей в экспоненте, перейдем к операторам $a_{\mathbf{m}}^+$ в представлении Ванье

$$a_{\mathbf{k}\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}\sigma}^+,$$

где \mathbf{m} — вектор узла решетки. Показатель экспоненты в (36) преобразуем так:

$$\begin{aligned}\hat{R} &\equiv \sum_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ = \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} S(\mathbf{m} - \mathbf{m}') a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}'\downarrow}^+, \\ S(\mathbf{m}) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}.\end{aligned}\quad (37)$$

Поскольку $v_{\mathbf{k}}$, $u_{\mathbf{k}}$ зависят от \mathbf{k} только через $\varepsilon(\mathbf{k})$, то $S(-\mathbf{m}) = S(\mathbf{m})$, поэтому \hat{R} можно записать так:

$$\begin{aligned}\hat{R} &= \sum_{\mathbf{m}} \hat{R}(\mathbf{m}), \\ \hat{R}(\mathbf{m}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} S(\mathbf{g}) (a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}-\mathbf{g}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{m}-\mathbf{g}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+),\end{aligned}\quad (38)$$

т. е. волновую функцию БКШ можно представить в таком виде:

$$\Phi_0 = \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}\right) \prod_{\mathbf{m}} \exp(\hat{R}(\mathbf{m})) |0\rangle.\quad (39)$$

Заметим, что операторная форма $a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}-\mathbf{g}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{m}-\mathbf{g}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+$ является спиновым синглетом. Величина $v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$ является аналитической функцией в \mathbf{k} -пространстве, поэтому $S(\mathbf{g})$ убывает экспоненциально при $|\mathbf{g}| \rightarrow \infty$. Следовательно, операторы $a_{\mathbf{m}-\mathbf{g}\sigma}^+$ входят с экспоненциально убывающим весом по мере удаления от центрального узла \mathbf{m} . Показатель экспоненты определяется величиной мнимой части координаты точки ветвления в величинах $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ и в модели БКШ равен радиусу куперовской пары $\sim \hbar v_F / \Delta$ (v_F — скорость на поверхности Ферми). Устремим (формально) Δ к бесконечности (физически это означает, что константа связи велика по сравнению с шириной зоны) при условии, что уравнения для хипотенциала и щелевой функции Δ выполняются (мы опускаем тривиальные выкладки). В этом пределе под знаком суммы по \mathbf{g} в выражении для $\hat{R}(\mathbf{m})$ останется лишь член с $\mathbf{g} = 0$, и нормированная волновая функция примет вид

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= \prod_{\mathbf{m}} (u + v a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+) |0\rangle, \\ u &= \frac{1}{2} \sqrt{1-n}, \quad v = \frac{1}{2} \sqrt{n}, \quad n = \frac{N_e}{N}.\end{aligned}\quad (40)$$

(Такое состояние рассматривалось в [14]). Волновая функция Ψ_0 построена из локализованных функций $\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$. При $n = 2$ она переходит в

$$\prod_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ |0\rangle \quad (41)$$

волновую функцию основного состояния зонного диэлектрика (полностью заполненная зона!). Функции (39), (40) и (41), а также волновая функция (3) моттовского диэлектрика имеют сходную структуру: именно, они образуются в результате действия на вакуум операторного произведения $\prod_{\mathbf{m}} \hat{A}_{\mathbf{m}}$. Оператор $\hat{A}_{\mathbf{m}}$ является суммой произведений фермиевских операторов рождения $a_{\mathbf{n}\sigma}^+$ электрона в локализованном орбитальном состоянии $\varphi_{\mathbf{n}}$ на узле \mathbf{n} со спином σ , вес этих состояний максимален, когда \mathbf{n} близко к \mathbf{m} и экспоненциально убывает, когда $|\mathbf{n} - \mathbf{m}| \rightarrow \infty$. Оператор $\hat{A}_{\mathbf{m}+\mathbf{m}'}$ получается из $\hat{A}_{\mathbf{m}}$ трансляцией всех узельных индексов на \mathbf{m}' .

Для волновой функции (3) оператор $\hat{A}_{\mathbf{m}}$ сводится к оператору $a_{\mathbf{m}\sigma}^+$, для (41) это произведение $a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+$, т. е. эти операторы рожают на узле одно- и двухэлектронное состояние соответственно. В случае (40) оператор $\hat{A}_{\mathbf{m}}$ на узле рождает состояние, являющееся квантово-механической суперпозицией вакуума и двухэлектронного состояния. Его можно представить как "разбавленное" долей вакуума состояние (41). В случае же (39) оператор порождает состояние, являющееся суперпозицией состояний с любым четным числом электронов, однако из-за упомянутого экспоненциального убывания электронная плотность остается сосредоточенной в окрестности узла. Во всех рассмотренных случаях одночастичная матрица плотности убывает экспоненциально при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$.

Заметим, что реализация состояния (40) возможна лишь в предположении, что в гамильтониане системы можно пренебречь кинетической энергией. По этой причине здесь отсутствует механизм переноса заряда, т. е. несмотря на наличие ODLRO, такая система является диэлектриком. Поскольку температура сверхпроводящего перехода определяется именно фактом установления ODLRO, то в ряде задач сверхпроводимости допустимо пожертвовать возможностью описания токовых состояний в целях упрощения модели.

Изложенные выше соображения дают основание утверждать, что (по крайней мере для рассмотренных моделей) возникновение сверхпроводящего состояния связано с локализацией электронного состояния системы.

6. Обсуждение результатов

1) Определение локализации электронного состояния кристалла, предложенное выше, сформулировано как свойство аналитичности одночастичной матрицы плотности основного состояния в \mathbf{k} -пространстве.

Задание затравочной одночастичной электронной функции Грина¹³ $G_0(\mathbf{r}\mathbf{r}', t-t')$ (которая непосредственно связана с затравочной одночастичной матрицей плотности $\rho_0(\mathbf{r}\mathbf{r}')$) и гамильтониана взаимодействия λV полностью определяет ряд теории возмущения по λ . Можно утверждать, что в области сходимости этого ряда по параметру λ все сингулярности характеристик рассматриваемой системы будут порождены сингулярностями затравочной функции (а также сингулярностями V , например, кулоновской особенностью), а иных сингулярностей не возникнет.¹⁴ Если затравочные функции аналитичны по (квази)импульсу, можно ожидать, что пространственные корреляторы типа $\langle A(\mathbf{r})B(\mathbf{r}') \rangle$ приближаются при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ к своим предельным значениям по экспоненциальному закону $\exp(-\eta|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, $\eta > 0$.

2) Приведенное выше определение на наш взгляд соответствует интуитивному представлению о локализации и находится в полном соответствии с предложенным ранее [7] критерием различия между проводником и диэлектриком, базировавшемся на отсутствии (диэлектрик) или наличии (проводник) эффекта поля (т.е. выталкивания электрического поля из объема проводника). Последнее связывалось с характером статических флуктуаций $p = V^{-1}\langle d_x^2 \rangle$ электронного дипольного момента \mathbf{d} в основном состоянии системы, нормальных $\lim_{V \rightarrow \infty} p < \infty$ (диэлектрик) или аномальных $\lim_{V \rightarrow \infty} p = \infty$ (проводник). Указанное выше экспоненциальное поведение пространственных корреляторов обеспечивает нормальный характер флуктуаций дипольного момента в локализованном состоянии.

Итак, в нормальной системе локализация электронов приводит к диэлектрическому состоянию, а делокализация — к приводящему.

3) Использование циклических граничных условий позволяет ввести параметр \mathbf{k} , аналогичный волновому вектору и в случае неупорядоченной системы. Это позволяет, используя закон сохранения тока частиц, распространить приведенные выше соображения на неупорядоченные системы.

4) Несколько неожиданным представляется утверждение о локализованности электронного состояния в сверхпроводнике (раздел 5). Однако образование щели в сверхпроводящем состоянии БКШ с необходимостью приводит к ликвидации фермиевской особенности и аналитичности по \mathbf{k} всех функций задачи. С нашей точки зрения исчезновение Ферми-сингулярности в сверхпроводящем состоянии представляется более фундаментальной чертой этого перехода, нежели возникновение щели, последнее является лишь одной из возможных реализаций механизма уничтожения сингулярности. Так, в модели локальных пар, рассмотренной в [14], или в биполярной модели [15] вообще нет аналога щели

¹³ Затравочных функций Грина, разумеется, может быть несколько, например, при учете электрон-фононного взаимодействия следует добавить фононную функцию.

¹⁴ Все эти соображения, разумеется, не относятся к подходу Эдвардса [13].

БКШ, поскольку здесь исходным является не состояние Ферми-газа, но газа "паулионов" (в литературе часто употребляется не вполне адекватный термин "бозон").

5) Проведенное рассмотрение, по нашему мнению, дает удовлетворительный ответ на вопрос, который интенсивно обсуждался в первые годы после появления работы БКШ: в чем заключается различие диэлектрической и сверхпроводящей щелей? Как отмечалось нами в [7], различие состоит в том, что в диэлектрике (как и в любой системе в отсутствие ODLRO) среднеквадратичная флуктуация $\langle \Delta N^2 \rangle_0$ числа электронов N в основном состоянии равна нулю, это обеспечивает упомянутую выше "нормальность" дипольных флуктуаций. В сверхпроводящем же состоянии из-за нарушения сохранения полного числа электронов (являющегося следствием ODLRO) флуктуации (квантовые!) N имеют место и в основном состоянии (так, в модели БКШ $\langle \Delta N^2 \rangle_0 = 4 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}}^2$). Отметим, что наличие в основном состоянии сверхпроводника квантовых флуктуаций числа электронов по своему смыслу эквивалентно утверждению о реализации ODLRO и, по нашему мнению, является более наглядным.

Возможность возникновения в сверхпроводнике заряженных слоев на границах образца для реализации эффекта поля особенно ясно видна в модели локальных пар (40); коэффициенты u, v могут плавно изменяться в окрестности границы, в результате чего электрическое поле внутри образца полностью экранируется. Это является прямым следствием упомянутого в разделе 5 "вакуумного разбавления" (т.е. ODLRO). В моттовском диэлектрике (3) такое невозможно, поскольку здесь изменение заряда на узле может реализоваться лишь посредством образования пар двойка-дырка, что требует конечной энергии возбуждения.

6) Заметим в заключение, что кристаллизацию из жидкого (или газообразного) состояния можно интерпретировать как локализацию состояния системы атомов в указанном выше смысле (как исчезновение фермиевской или бозевской особенности; в действительности, за исключением, может быть, квантовых кристаллов, кристаллизация происходит при температурах много выше температуры вырождения). Можно показать, что наличие особенности приводит к аномальной реакции на сдвиговые напряжения (аналогичной эффекту поля в проводниках), а ее отсутствие — к нормальной сдвиговой реакции.

Приложение 1

1. Покажем, что в невырожденном случае при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ функция Ванье $\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ стремится к нулю быстрее любой степени $|\mathbf{r}|^{-1}$. Имеем следующие соотношения между блоховским множителем $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и функцией Ванье:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{m})} \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{П1.1})$$

Функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, $\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ нормированы на единицу, тогда

$$\int_{v_0} |u|^2 d\mathbf{r} = \frac{1}{N}$$

(v_0 — объем элементарной ячейки; при этом, очевидно, $u_{\mathbf{k}} \sim N^{-1/2}$). Проинтегрируем обе части равенства (П1.1) по объему V системы (предполагаем циклические граничные условия). После некоторых преобразований получаем равенство ($\varphi_0 \equiv \varphi_{\mathbf{m}}|_{\mathbf{m}=0}$)

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \int_V e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \varphi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{v_0} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П1.2})$$

(Нетрудно видеть, что левая и правая части этого равенства имеют одинаковый порядок по N). В левой его части интегрирование проводится по всему объему V (при этом в дальнейшем предполагается перейти к пределу $V \rightarrow \infty$), а в правой — по элементарной ячейке. Если зона невырождена, то при всех вещественных значениях \mathbf{k} , функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ является аналитической, а, следовательно, аналитична и правая часть (П1.2).

Под интегралом же левой части зависимость от \mathbf{k} содержится в экспоненте $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ и, поскольку объем V конечен, левая часть также аналитична при вещественных \mathbf{k} . Зафиксируем в (П1.2) направление \mathbf{k} , представив \mathbf{k} в виде $\mathbf{k} = k\mathbf{e}$, $\mathbf{e}^2 = 1$. Продолжим обе части (П1.2) в комплексную область, заменив k на $k+i\delta$. Поскольку особые точки всегда находятся на конечном расстоянии от многообразия, на котором функция аналитична, можно выбрать δ столь малым, что правая, а, следовательно, и левая части (П1.2) не выходят из области аналитичности. Соотношение (П1.2) принимает вид

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \int_V e^{(-ik+i\delta)\mathbf{e}\mathbf{r}} \varphi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{v_0} u_{(k+i\delta)\mathbf{e}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П1.3})$$

При фиксированном δ левая часть стремится при $V \rightarrow \infty$ к конечной величине вследствие соотношения (П1.3). Поскольку в интеграле левой части (П1.3) всегда существует область $\delta\mathbf{e}\mathbf{r} > 0$, в которой подинтегральная экспонента возрастает, то из сказанного следует, что $\varphi_0(\mathbf{r})$ должна убывать быстрее любой степени $|\mathbf{r}|^{-1}$ при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, чтобы скомпенсировать указанное возрастание. Заметим, что из (П1.3) следует и обратное утверждение: если $\varphi_0(\mathbf{r})$ убывает экспоненциально, то $u_{k\mathbf{e}}$ является аналитической функцией k на вещественной оси и ее окрестности.

2. Рассмотрим выражение

$$M(\mathbf{k}, \mathbf{r}\mathbf{r}') = \sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}').$$

Выразим в нем $u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}')$ через $\varphi_{\mathbf{m}}$ согласно формуле (П1.1)

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}') &= \sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}'-\mathbf{m})} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}'-\mathbf{m}). \end{aligned}$$

Взяв от обеих частей этого равенства интеграл по \mathbf{r}' по объему V и проведя преобразования, аналогичные преобразованиям, приводящим от (П1.2) к (П1.3), получим соотношение

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) \int_{v_0} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' &= \sum_{\alpha} n_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{N}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Если выражение $M(\mathbf{k}, \mathbf{r}\mathbf{r}')$ является аналитической функцией \mathbf{k} на вещественной оси, точно также, как ранее, можно показать, что при фиксированном \mathbf{r} величина M при $|\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ стремится к нулю быстрее любой степени $|\mathbf{r}'|$.

Приложение 2

Рассмотрим задачу о диагонализации эрмитовой матрицы B_{ik} порядка n

$$\sum_k B_{ik} C_k = \Lambda C_i, \quad (\text{П2.1})$$

$\mathbf{C} \equiv \{C_i\}$ — собственный вектор, Λ — собственное значение.

Пусть все B_{ik} являются аналитическими и однозначными на всей вещественной оси функциями переменной x . Решением задачи являются n собственных векторов \mathbf{C}_{α} и n собственных значений Λ_{α} , последние являются решениями алгебраического уравнения степени n , коэффициенты которого есть аналитические на вещественной оси функции x . Собственные значения и собственные векторы будут аналитическими функциями x во всех точках вещественной оси, за исключением точек вырождения, в которых два (или более) собственных значения совпадают, в этих точках собственные значения и векторы имеют особенности типа точек ветвления.

Перейдем в комплексную плоскость $z = x + iy$, проведем разрезы, идущие из точек вещественной оси на ∞ . Аналитически продолжив в комплексную плоскость $\Lambda(x)$, представим функцию $\Lambda(z)$ как аналитическую функцию, однозначную на n -листной римановой поверхности с указанными разрезами, точки вырождения окажутся точками ветвления соответствующего порядка. Занумеруем определенным образом n ветвей функции $\Lambda(z)$ и n листов римановой поверхности и установим между ними взаимно-однозначное соответствие. Нетрудно сообразить, что при обходе вокруг точки ветвления результатом будет определенная перестановка n листов.

Рассмотрим выражение

$$\Phi(x) = \sum_{\alpha=1}^n F(\Lambda_{\alpha}(x)), \quad (\text{П2.2})$$

где $F(v)$ — произвольная аналитическая функция v . Совершая аналитическое продолжение, мы получим $\Phi(z) = \sum_{\alpha=1}^n F(\Lambda_{\alpha}(z))$, где сумма берется по всем

ветвям функции $\Lambda(z)$. Величина $\Phi(z)$ не меняется при перестановке ветвей. Но, принимая во внимание все, сказанное выше, из этого следует, что она не меняется при обходе любой точки ветвления функции $\Lambda(z)$, т.е. вклады от точек ветвления при суммировании по всем ветвям взаимно сокращаются. Поэтому любая функция типа $\Phi(x)$ является однозначной аналитической в любой точке вещественной оси, а, следовательно, и в некоторой полосе, содержащей вещественную ось.

Пусть в точке z_0 принимают одно и то же значение $k < n$ ветвей функции $\Lambda(z)$. Тогда, рассуждая как выше, можно утверждать, что сумма, аналогичная (П2.2), но в которой суммирование проводится только по указанным ветвям, является однозначной функцией z в конечной окрестности точки z_0 . Как ранее, зафиксируем направление вектора \mathbf{k} , $\mathbf{k} = k\mathbf{e}$ в выражениях (22), рассматривая в роли x величину k . Видно, что эти выражения имеют вид (П2.2), откуда следует, что они не имеют точек ветвления. Поскольку в кристалле кратность вырождения может быть лишь 2 и 3 (2 и 4 при учете спин-орбитального взаимодействия), то соприкасаются могут лишь 2 или 3 зоны. Нетрудно понять, что при обходе вокруг точек ветвления происходит перестановка лишь соприкасающихся зон, поэтому связанные с ними сингулярности сокращаются в выражениях типа (22) при суммировании уже только по этим зонам.

Заметим, что в конкретных задачах обычно реализуется "вырожденный" случай, когда точка соприкосновения зон является не истинной точкой ветвления, а "точкой неоднозначности" типа $\sqrt{z^2}$.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979).
- [2] N.F. Mott. Phil. Mag. **6**, 1, 287 (1961).
- [3] S.P. Shubin, S.V. Vonsovskii. Proc. Roy. Soc. **A445**, 149 (1934).
- [4] Н.Н. Боголюбов. Лекции по квантовой статистике. Избранные труды. Т. 2. Наук. думка, Киев (1971).
- [5] J.B. Goodenough. Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publishers. John Wiley & Sons, N.Y.–London (1963).
- [6] J.C. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963) (I); **A277**, 237 (1964) (II); **A281**, 401 (1964) (III).
- [7] Е.К. Кудинов. ФТГ **33**, 8, 2306 (1991).
- [8] R. Resta, S. Sorella. Cond-mat / 9808151.
- [9] E.J. Blount. Solid State Phys. V. 13. Academic Press, N.Y.–London (1963).
- [10] Н.Н. Боголюбов. Квазисредние в задачах статистической механики. Избранные труды. Т. 2. Наук. думка. Киев (1971). С. 228–237.
- [11] J.M. Luttinger, J.C. Ward. Phys. Rev. **118**, 5, 1417 (1960).
- [12] P.W. Anderson. J. Phys. Chem. Sol. **11**, 26 (1962).
- [13] S.F. Edwards. Phil. Mag. **3**, 1020 (1958).
- [14] Е.К. Кудинов. ФТГ **31**, 6, 14 (1989).
- [15] А.С. Александров. ЖФХ **57**, 2, 273 (1983).