

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО БИНАРНОГО СПЛАВА $A_{1-x}B_x$ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ МОДЕЛИ ХАББАРДА

*С. В. Николаев<sup>a,b\*</sup>, Ю. С. Орлов<sup>a,b\*\*</sup>, В. А. Дудников<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия*

<sup>b</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского,  
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр»  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 14 мая 2020 г.,  
после переработки 27 мая 2020 г.  
Принята к публикации 27 мая 2020 г.

Предложен метод расчета электронной зонной структуры разупорядоченных систем с сильными электронными корреляциями. Рассматриваются различные подходы к описанию электропроводности неупорядоченных систем. Расчеты основаны на вычислении усредненной по различным конфигурациям кластера одночастичной функции Грина системы, формализме Больцмана и теории линейного отклика Кубо. В качестве базовой модели используется модель Хаббарда для бинарного сплава  $A_{1-x}B_x$ .

DOI: 10.31857/S0044451020110164

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Успехи в исследовании различных свойств неупорядоченных систем (сплавов, твердых растворов, аморфных металлов и полупроводников и т. д.) связаны с развитием их электронной теории. Исследованию спектральных характеристик неупорядоченных систем посвящено большое количество работ [1–3]. Развита различные методы вычисления усредненной по конфигурациям функции Грина системы. При этом значительные усилия были направлены на обобщение приближения когерентного потенциала, которое является лучшим одноузельным приближением при описании свойств различных сплавов. Однако этот метод не позволяет учесть статистические межатомные корреляции. Чтобы учесть корреляции, обусловленные многократным рассеянием электронов на разных узлах решетки, или наличие ближнего порядка в расположении атомов, необходимо выйти за рамки одноузельного приближения. Этой проблеме в

литературе посвящено множество работ. Например, кластерные обобщения приближения когерентного потенциала, основанные на рассмотрении единичного кластера в эффективной среде [1], приближение «блуждающего кластера» [4]. В работах [5–7] развит метод учета статистических корреляций, основанный на кластерном разложении для одной и двухчастичной функций Грина, определяющих соответственно энергетический спектр электронов и электропроводность сплавов. Актуальность такой задачи определяется, например, необходимостью исследования предсказанной ранее [8, 9] перестройки спектра электронов при упорядочении сплавов, когда при дальнейшем упорядочении в спектре электронов возникает щель при энергиях, соответствующих границе зоны Бриллюэна упорядоченного сплава. При этом поведение электропроводности сплава при дальнейшем упорядочении существенно зависит от положения уровня Ферми по отношению к образующейся щели. В работах [8, 9] было высказано предположение о возможности существования перехода металл–диэлектрик, который может возникать в случае, если уровень Ферми попадает в область указанной щели.

\* E-mail: svinikolaev@sfu-kras.ru

\*\* E-mail: jso.krasn@mail.ru

Кинетические характеристики неупорядоченных систем интенсивно исследуются в последнее время, в том числе в связи с изучением перехода Андерсона [10]. Здесь наиболее последовательной теорией является теория «слабой локализации» [11, 12], которая позволяет рассматривать с помощью теории возмущений малые эффекты, предшествующие локализации и возникающие в проводящем состоянии. Эта теория является теорией линейной реакции Кубо для электронов, взаимодействующих с примесями, которая строится в терминах одночастичных функций Грина, вычисленных в самосогласованном борновском приближении. Малым параметром теории в случае вырожденного электронного газа (который в основном рассматривается в литературе) является величина  $\lambda = \hbar/E_F\tau$  ( $E_F$  — энергия Ферми,  $\tau$  — время релаксации электрона, обусловленное упругим рассеянием на примесях). Таким образом, при  $\lambda \ll 1$  рассеяние является слабым и не приводит к сильному изменению одночастичных свойств (плотности состояний электрона), хотя учет квантовых поправок по  $\lambda$  к проводимости достаточен для возникновения эффектов слабой локализации [13]. Представляется необходимым развитие последовательной теории, справедливой и для случая сильного рассеяния, когда могут существенно изменяться одночастичные свойства системы.

Теория электропроводности неупорядоченных систем с сильными электронными корреляциями находится на стадии развития. Развитие подходов к описанию электропроводности систем с сильными электронными корреляциями стало особенно актуальным после открытия явления спин-зависимого транспорта, которое имеет широкие перспективы применения в микроэлектронике [14–16].

В настоящей работе предложен метод расчета электронной зонной структуры разупорядоченных систем с сильными электронными корреляциями, использующий широко распространенный в последнее время кластерный подход [17, 18]. Преимуществом данного подхода является непосредственный учет электронных корреляций, ближнего магнитного и структурного порядков, которые играют существенную роль при описании низкоразмерных магнитных систем и различных сплавов. Схема кластерной теории содержит два основных этапа построения решения: первый — это выбор кластера и нахождение его собственных многоэлектронных состояний методом точной диагонализации; второй — вычисление термодинамических величин и их усреднение по беспорядку — конфигурациям кластера с различным расположением ионов. В каче-

стве базовой модели используется модель Хаббарда для бинарного сплава  $A_{1-x}B_x$ . Рассматриваются различные подходы к описанию электропроводности неупорядоченных систем, основанные на вычислении усредненной по различным конфигурациям кластера одночастичной функции Грина системы, формализме Больцмана и теории линейного отклика Кубо.

## 2. МИНИМАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ И МЕТОД

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением двумерной простой квадратной решетки бинарного сплава  $A_{1-x}B_x$ . Результаты расчета электронной структуры будут представлены для случая  $x = 0.5$ , но рассматриваемый подход может быть использован для любой концентрации  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Вначале рассмотрим полностью разупорядоченный случай, когда ионы А и В случайным образом расположены в узлах кристаллической решетки, а затем обсудим возможность учета ближнего порядка в расположении ионов типа А и В. Гамильтониан модели запишем в общем виде:

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + \sum_{i,\sigma} \frac{U_i}{2} n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}}, \quad (1)$$

где  $a_{i,\sigma}^\dagger$  и  $a_{i,\sigma}$  — операторы рождения и уничтожения электрона с проекцией спина  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  на узле  $i$  кристаллической решетки,  $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$  — оператор числа электронов с проекцией спина  $\sigma$  ( $\bar{\sigma} = -\sigma$ ). Согласно принципу Паули, на одном узле не может находиться больше двух электронов с противоположными проекциями спина  $\sigma$ . В гамильтониане (1)  $\varepsilon_i$  — энергия электрона на узле  $i$ .  $\varepsilon_i$  принимает значение  $\varepsilon_A$  с вероятностью  $1 - x$  и  $\varepsilon_i = \varepsilon_A + \Delta$  с вероятностью  $x$ . Другими словами,  $\varepsilon_i = \varepsilon_A$ , если узел  $i$  занят ионом типа А, и  $\varepsilon_i = \varepsilon_A + \Delta$ , если узел  $i$  принадлежит иону типа В. В дальнейшем для удобства энергия  $\varepsilon_A$  выбрана равной нулю. Величина  $t_{ij}$  — интеграл перескока с узла  $j$  на узел  $i$  ( $t_{ij} = t_A$ , если  $i, j \in A$ ;  $t_{ij} = t_B$ , если  $i, j \in B$  и  $t_{ij} = t_{AB}$ , если  $i \in A, j \in B$  или наоборот).  $U_i$  — параметр кулоновского взаимодействия на узле  $i$  ( $U_i = U_A$ , если  $i \in A$  и  $U_i = U_B$ , если  $i \in B$ ). Гамильтониан (1) не обладает трансляционной инвариантностью, поэтому корреляционные функции  $K(\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  зависят от расположения ионов  $i$ , следовательно, от обеих координат,  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , а не только от их разности. Однако

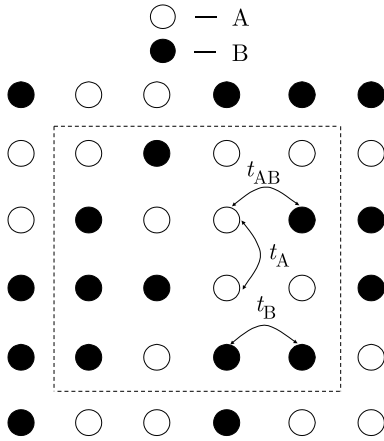


Рис. 1. Фрагмент кристаллической решетки с полностью разупорядоченным (случайным) расположением ионов А и В. Штриховой линией обозначены границы кластера

система в среднем трансляционно инвариантна, поэтому усредненный по беспорядку коррелятор должен зависеть от разности  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ :

$$K(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle K(\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle_{disord}.$$

На рис. 1 представлен фрагмент кристаллической решетки с полностью разупорядоченным (случайным) расположением ионов. Выберем внутри решетки кластер размером  $N_c \times N_c$  (на рис. 1 кластер обозначен штриховой линией) так, чтобы выполнялось примерное отношение  $N_A/N_B \approx (1-x)/x$ , где  $N_A$  и  $N_B$  — число ионов А и В внутри кластера. Формируя сверхрешетку из таких кластеров, можно моделировать беспорядок в системе; при этом усреднение по беспорядку будет соответствовать усреднению по ансамблю таких сверхрешеток с различной конфигурацией ионов внутри кластера. Но среднее число ионов  $\langle N_A \rangle = 1-x$  и  $\langle N_B \rangle = x$  остается постоянным.

Рассмотрим неупорядоченный бинарный сплав в отсутствие межэлектронного взаимодействия ( $U_i = 0$ ). Процедура расчета включает в себя вычисление методом точной диагонализации полного набора собственных значений и состояний гамильтониана кластера  $\hat{H}_c$  в большом каноническом ансамбле ( $\hat{H}_c \rightarrow \hat{K} = \hat{H}_c - \mu \hat{N}$ ) со средним числом электронов  $\langle \hat{N} \rangle = N_e$ , где  $\hat{N}$  — оператор числа частиц, и вычисление квантово-статистических средних, усредненных по беспорядку — различным конфигурациям кластера. Для этого удобно использовать подход, описанный в работах Даготто [19,20]. Здесь мы только кратко изложим основные идеи применительно к нашей задаче, отсылая читателя за дополнитель-

ными разъяснениями и подробностями к оригинальным работам [19,20]. Основная идея заключается в том, что для матричного представления оператора  $\hat{K}$  используется базис одноэлектронных состояний

$$a_{1,\uparrow}^\dagger |0\rangle, a_{2,\uparrow}^\dagger |0\rangle, \dots, a_{L,\uparrow}^\dagger |0\rangle,$$

$$a_{1,\downarrow}^\dagger |0\rangle, a_{2,\downarrow}^\dagger |0\rangle, \dots, a_{L,\downarrow}^\dagger |0\rangle,$$

где  $L = N_c \times N_c$ . При этом генерируются различные случайные конфигурации кластера со средним числом электронов  $\langle \hat{N} \rangle = N_e$ , удовлетворяющих условию  $N_A/N_B \approx (1-x)/x$  (см. выше).

Предложенный метод можно обобщить на общий случай систем с сильными электронными корреляциями, и учитывать вместо случайного распределения ионов А и В случайное распределение электронов с проекцией спина  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , «нулей» и «двоек» — так называемых состояний с нулем и двумя электронами на узел кристаллической решетки. На рис. 2а в качестве примера представлена одна из возможных конфигураций распределения электронов с проекцией спина  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  внутри кластера для однозонной модели Хаббарда в отсутствие ионного беспорядка. Рассматриваемый метод может быть так же обобщен и использован для описания решеток Кондо (рис. 2б) с магнитными примесями (или  $s-d$ -обменной модели Шубина–Вонсовского, где, как известно, при рассмотрении малого взаимодействия электронов проводимости с локализованным моментом примеси теория возмущений не применима) и систем с сильным электрон-фононным взаимодействием.

С помощью унитарного преобразования  $U$  матрица оператора  $\hat{K}$  может быть приведена к диагональному виду:

$$U^\dagger K U = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & E_{2L} \end{pmatrix},$$

где  $E_1, E_2, \dots, E_{2L}$  — собственные значения оператора  $\hat{K}$ . Собственный базис оператора  $\hat{K}$  можно записать в виде

$$u_1^\dagger |0\rangle, u_2^\dagger |0\rangle, \dots, u_{2L}^\dagger |0\rangle.$$

Здесь

$$u_m = \sum_j \sum_\sigma U_{m,j\sigma}^\dagger a_{j,\sigma},$$

$j_\sigma = (j, \sigma)$ , а  $m$  пробегает значения от 1 до  $2L$ .

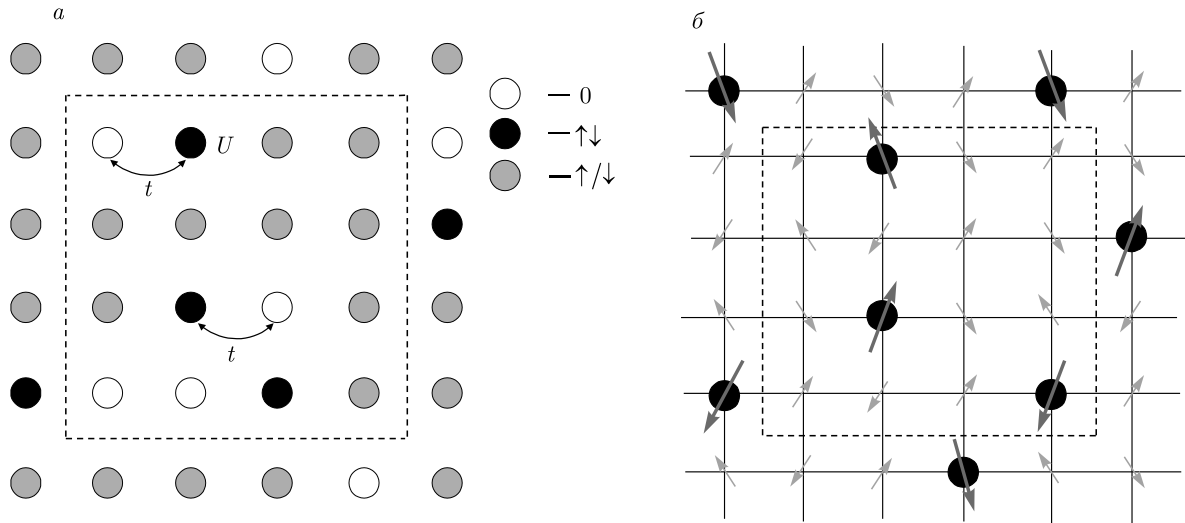


Рис. 2. Фрагменты кристаллической решетки со случайным распределением электронов с проекцией спина  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , «нулей» и «двоек» для однозонной модели Хаббарда (а) и магнитных примесей в сплавах Кондо (б). Штриховыми линиями обозначены границы кластера

Квантово-статистическое среднее оператора  $\hat{O}$  для данной электронной и ионной конфигураций кластера может быть представлено в виде

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{O} e^{-\beta \hat{K}}) / Z_c,$$

где

$$Z_c = \prod_{\lambda=1}^{2L} (1 + \exp(-\beta E_\lambda))$$

— статистическая сумма для данного кластера,  $\beta = 1/k_B T$ . В случае  $\hat{O} = a_{i,\sigma} a_{j,\sigma}^\dagger$  для статической функции Грина  $G_{i,j,\sigma,\sigma'} = \langle a_{i,\sigma} a_{j,\sigma'}^\dagger \rangle$  имеем

$$G_{i,j,\sigma,\sigma'} = \text{Tr}(a_{i,\sigma} a_{j,\sigma'}^\dagger \exp(-\beta \hat{K})) / Z_c.$$

Поскольку

$$a_{i\sigma}^\dagger = \sum_{\nu=1}^{2L} u_\nu^\dagger U_{\nu,i\sigma}^\dagger, \quad a_{i\sigma} = \sum_{\nu=1}^{2L} U_{i\sigma,\nu} u_\nu,$$

получаем

$$G_{i,j,\sigma,\sigma'} = \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{i\sigma,\lambda} \frac{1}{1 + \exp(-\beta E_\lambda)} U_{\lambda,j\sigma'}^\dagger.$$

С помощью теоремы Вика более сложные двухчастичные корреляторы могут быть выражены через одночастичные функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle a_{j_1,\sigma} a_{j_2,\sigma}^\dagger a_{j_3,\sigma} a_{j_4,\sigma}^\dagger \rangle &= \langle a_{j_1,\sigma} a_{j_2,\sigma}^\dagger \rangle \langle a_{j_3,\sigma} a_{j_4,\sigma}^\dagger \rangle + \\ &+ \langle a_{j_1,\sigma} a_{j_4,\sigma}^\dagger \rangle \langle a_{j_2,\sigma}^\dagger a_{j_3,\sigma} \rangle. \end{aligned}$$

Зависящие от времени наблюдаемые величины могут быть вычислены с помощью двухвременных функций Грина

$$G_{i,j,\sigma,\sigma}^>(t) = \langle a_{i,\sigma}(t) a_{j,\sigma}^\dagger(0) \rangle,$$

$$G_{i,j,\sigma,\sigma}^<(t) = \langle a_{i,\sigma}^\dagger(0) a_{j,\sigma}(t) \rangle,$$

где

$$a_{i,\sigma}(t) = \exp(i\hat{H}_c t) a_{i,\sigma} \exp(-i\hat{H}_c t).$$

Отметим, что оператор  $\hat{H}_c$  имеет диагональный вид в том же базисе  $\{u_m^\dagger | 0\rangle\}$ , что и оператор  $\hat{K}$ , поэтому можно показать, что

$$a_{i,\sigma}(t) = \sum_{\nu} \left[ \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{i\sigma,\lambda} \exp(-it\rho_\lambda) U_{\lambda,\nu}^\dagger \right] a_\nu,$$

где  $a_\nu = a_{\nu,\uparrow}$ , если  $\nu \leq L$  и  $a_\nu = a_{\nu-L,\downarrow}$ , если  $\nu > L$ , а  $\rho_\lambda$  — собственные значения  $\hat{H}_c$ ,  $E_\lambda = \rho_\lambda - \mu$ . Подставляя это выражение в определение временных функций Грина, получаем

$$G_{i,j,\sigma,\sigma}^>(t) = \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{i\sigma,\lambda} \frac{\exp(-it\rho_\lambda)}{1 + \exp(-\beta(\rho_\lambda - \mu))} U_{\lambda,j\sigma}^\dagger.$$

Запаздывающую функцию Грина можно определить как

$$G_{i,j,\sigma}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{i,j,\sigma,\sigma}^R(t) e^{i\omega t} dt,$$

где

$$G_{i,j,\sigma,\sigma}^R(t) = -i\theta(t) (G_{i,j,\sigma,\sigma}^>(t) + G_{j,i,\sigma,\sigma}^<(t)).$$

Используя выражения для  $G_{i,j,\sigma,\sigma}^>(t)$  и  $G_{j,i,\sigma,\sigma}^<(t)$ , можно окончательно получить кластерную запаздывающую функцию Грина через собственные значения и собственные вектора оператора  $\hat{H}_c$ :

$$\begin{aligned} G_{i,j,\sigma}^R(\omega) &= \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{j\sigma,\lambda} U_{\lambda,i\sigma}^\dagger \frac{1}{\omega - \rho_\lambda + i\delta} \Big|_{\delta \rightarrow +0} = \\ &= P \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{j\sigma,\lambda} U_{\lambda,i\sigma}^\dagger \frac{1}{(\omega - \rho_\lambda)} - \\ &\quad - i\pi \sum_{\lambda=1}^{2L} U_{j\sigma,\lambda} U_{\lambda,i\sigma}^\dagger \delta(\omega - \rho_\lambda). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь буква  $P$  перед первой суммой справа означает вычисление в смысле главного значения.

Расчет электронной структуры проводится в рамках кластерной теории возмущений [17, 18]. Существует много модификаций этой теории, например, кластерная теория возмущений в представлении операторов Хаббарда [21, 22], но общая идея данного кластерного подхода одна. Она заключается в том, чтобы разбить решетку на кластеры определенного размера, провести точную диагонализацию в рамках отдельного кластера и учесть межкластерные взаимодействия по теории возмущений.

Матрицу, отвечающую за межузельные перескоки, можно записать в виде

$$t_{fi,gj} = t_{ij}^c \delta_{fg} + T_{fi,gj},$$

где  $t_{ij}^c$  — матрица перескоков внутри кластера, а  $T_{fi,gj}$  — оставшаяся часть, отвечающая за межкластерные перескоки. Здесь  $i$  и  $j$  являются внутрикластерными индексами узлов, а  $f$  и  $g$  — кластерные индексы. В рамках данного кластерного приближения полная функция Грина вычисляется из следующего матричного уравнения:

$$\hat{D}^{-1} = \hat{G}^{c-1} - \hat{T},$$

где функция Грина  $\hat{G}^c$  описывает движение электронов внутри отдельного кластера. Данное уравнение можно записать и в другой эквивалентной форме:

$$\hat{D}^{-1} = \hat{G}_0^{-1} - \hat{\Sigma}^c,$$

где  $\hat{G}_0^{-1} = \omega - \hat{t} - \hat{T}$ . Здесь  $\hat{G}_0$  — функция Грина системы без взаимодействия, а  $\hat{\Sigma}^c$  — кластерная собственно-энергетическая часть.

Если теперь рассмотреть сверхрешетку, т.е. решетку, составленную из отдельных кластеров, то можно провести фурье-преобразование и перейти от кластерных индексов к соответствующему волновому вектору в обратном пространстве. Определенная таким образом зона Бриллюэна будет являться редуцированной (уменьшенной) по отношению к исходной зоне Бриллюэна, соответствующей первоначальной решетке. Тогда можно записать

$$T_{ij}(\tilde{\mathbf{k}}) = \sum_f t_{0i,fj} \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}_f), \quad (3)$$

где  $\mathbf{r}_f$  — радиус-вектор кластера  $f \neq 0$  относительно основного кластера с индексом 0, а  $\tilde{\mathbf{k}}$  — волновой вектор в редуцированной первой зоне Бриллюэна. С учетом этого перепишем уравнение для полной функции Грина как

$$\hat{D}^{-1}(\tilde{\mathbf{k}}, \omega) = \hat{G}^{c-1}(\omega) - \hat{T}(\tilde{\mathbf{k}}). \quad (4)$$

Искусственное разделение решетки на кластеры и учет внутрикластерных перескоков отдельно от межкластерных приводит к тому, что нарушается трансляционная инвариантность. Для ее восстановления в рамках кластерной теории возмущений используется следующая процедура:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{L} \sum_{i,j=1}^L D_{ij}(\mathbf{k}, \omega) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)], \quad (5)$$

где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор узлов внутри кластера, а  $\mathbf{k}$  — волновой вектор в исходной первой зоне Бриллюэна. Здесь было учтено, что  $T_{ij}(\tilde{\mathbf{k}}) = T_{ij}(\mathbf{k})$ .

Полную функцию Грина  $\hat{D}$  можно непосредственно вычислить из уравнения (4), но для этого надо определить кластерную функцию Грина  $\hat{G}^c$ , что обычно осуществляется по методу Ланцоша, и провести процедуру поиска обратной матрицы. Вся эта процедура требует достаточно большого времени машинных вычислений. Но можно ускорить данный расчет, если учесть, что кластерная функция Грина  $\hat{G}^c$  не зависит от волнового вектора. Запишем уравнение (4) в следующем виде:

$$\hat{D}^{-1}(\tilde{\mathbf{k}}, \omega) = \omega - \hat{t}^c - \hat{\Sigma}^c - \hat{T}(\tilde{\mathbf{k}}).$$

Отсюда хорошо видно, что полюсы полной функции Грина в каждой точке редуцированной первой зоны Бриллюэна определяются гамильтонианом отдельного кластера, но с дополнительными слагаемыми, зависящими от волнового вектора. Если вспомнить структуру этих слагаемых (3), то можно заметить,

что на изолированный кластер накладываются периодические граничные условия с некоторой фазой, определяемой волновым вектором и периодом сверхрешетки. С учетом данного анализа запишем гамильтониан отдельного кластера в виде

$$\hat{H}_c(\tilde{\mathbf{k}}) = \hat{H}_c + \hat{T}(\tilde{\mathbf{k}}). \quad (6)$$

Теперь, если воспользоваться выражением (2), можно получить полную функцию Грина  $\hat{D}$ , решая в каждой точке редуцированной первой зоны Бриллюэна задачу на собственные значения для гамильтониана (6). Одночастичную функцию Грина получаем из уравнения (5). Данная процедура эквивалента алгоритму расширения редуцированной зоны, основанному на теореме Блоха [23].

Для того чтобы рассматривать неупорядоченный бинарный сплав, необходимо определить процедуру усреднения функции Грина по беспорядку (конфигурациям кластера с различным расположением ионов). Процедура расчета включает в себя задание некоторой конфигурации кластера со случайным распределением ионов разного типа. В численном алгоритме все узлы кластера просматриваются случайным образом и принимают состояние А с вероятностью  $1 - x$  или состояние В с вероятностью  $x$ . Таким образом, среднее число ионов типа А и типа В остается постоянным:

$$\langle N_A \rangle = 1 - x, \quad \langle N_B \rangle = x.$$

В случае неупорядоченной системы гамильтониан (1) содержит слагаемые, которые являются неоднородными в пространстве, поэтому фурье-образ данных слагаемых будет содержать два волновых вектора,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , причем недиагональные компоненты при  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$  для больших кластеров в силу случайности распределения потенциала пропорциональны  $\sqrt{1/L}$ , где  $L$  — число узлов в кластере. Аналогичное уменьшение вклада от недиагональных слагаемых будет наблюдаться, если проводить усреднение по достаточно большому числу кластерных конфигураций со случайным распределением ионов. Таким образом, функция Грина для неоднородной системы будет также зависеть от двух волновых векторов,  $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega)$ , и для больших кластеров или после усреднения по случайным кластерным конфигурациям недиагональные элементы функции Грина при  $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$  будут пропорциональны  $\sqrt{1/L}$ . Получается, что в пределе большого кластера или после усреднения по достаточно большому числу случайных конфигураций кластера функция Грина становится диагональной по волновому вектору,  $\bar{G}_{\mathbf{k}}(\omega) = \langle G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega) \rangle_{conf}$  [23].

Для каждой кластерной конфигурации рассчитывается функция Грина в рамках кластерной теории возмущений (5). Выполнив аналогичный расчет для  $N_{conf}$  различных конфигураций кластера, проводим процедуру усреднения:

$$\bar{G}(\mathbf{k}, \omega) = \langle G(\mathbf{k}, \omega) \rangle_{conf}. \quad (7)$$

Через полученную таким образом функцию Грина выражаются спектральная плотность одночастичных возбуждений,

$$A_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow +0} \text{Im} \bar{G}_\sigma(\mathbf{k}, \omega + i\delta),$$

и плотность одночастичных состояний для данной проекции спина,

$$N_\sigma(\omega) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} A_\sigma(\mathbf{k}, \omega),$$

где  $N_k$  — количество точек в первой зоне Бриллюэна. Следствием антикоммутиационного соотношения для фермионов  $[a_{i,\sigma}, a_{i,\sigma}^\dagger]_+ = 1$  является сохранение полного спектрального веса для любого волнового вектора  $\mathbf{k}$ :

$$\sum_{\sigma} \int A_\sigma(\mathbf{k}, \omega) d\omega = 2.$$

Ниже приведены результаты расчетов электронной зонной структуры и электропроводности бинарного сплава с гамильтонианом (1) в отсутствие межэлектронного взаимодействия ( $U_i = 0$ ) для следующих значений параметров модели:

$$t_A = 1.0 \text{ эВ}, \quad t_B = 0.85 \text{ эВ}, \quad t_{AB} = 0.8 \text{ эВ},$$

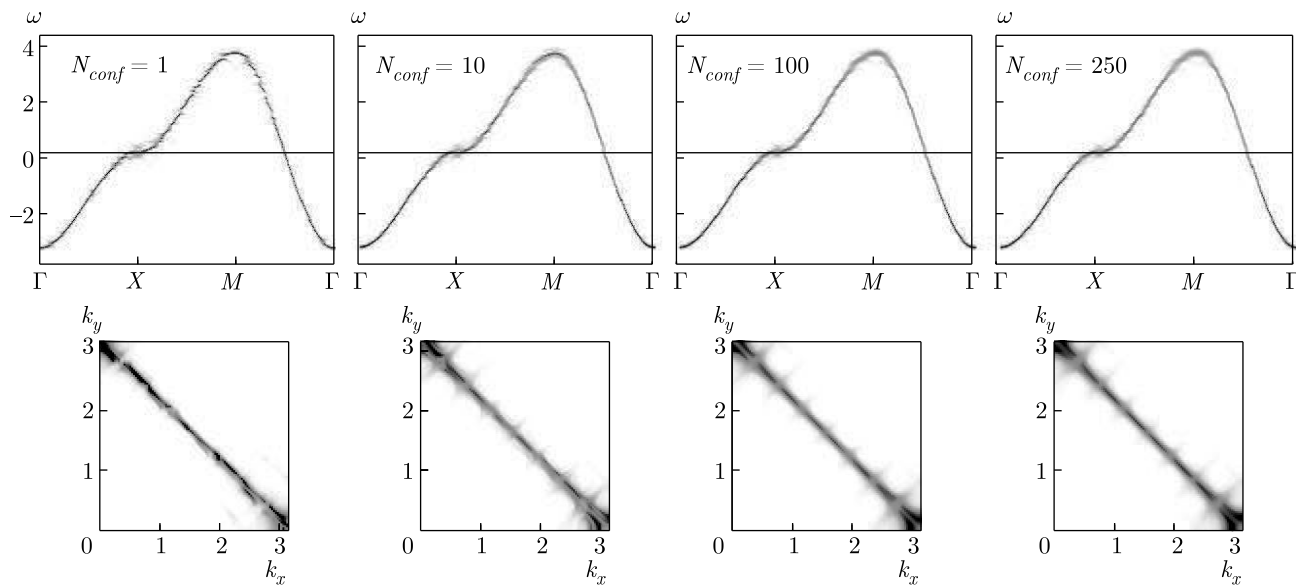
$$\Delta = 0.5 \text{ эВ}.$$

В отсутствие межэлектронного взаимодействия зонная структура не зависит от температуры и числа электронов в системе, т. е. выполняется приближение «жесткой зоны». На рис. 3 представлены результаты расчета электронной зонной структуры для кластера размером  $8 \times 8$  с использованием различного числа случайных конфигураций  $N_{conf} = 10-250$  для усреднения по беспорядку. Здесь и ниже цветом показано распределение полного спектрального веса

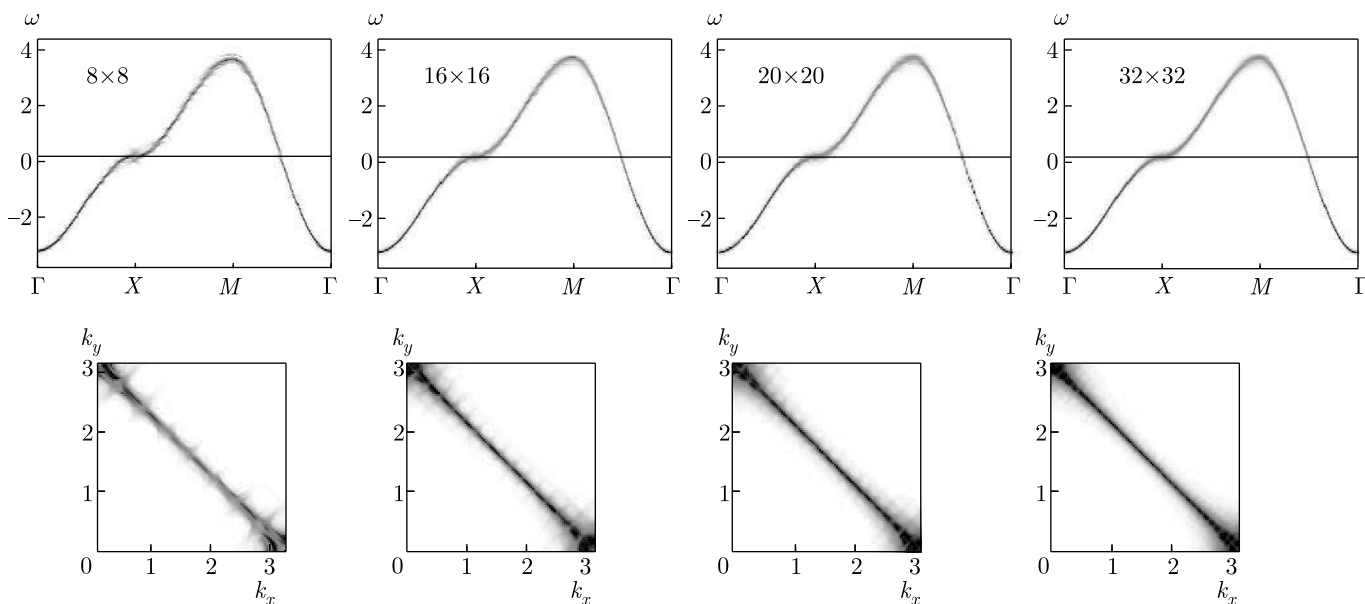
$$A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\sigma} A_\sigma(\mathbf{k}, \omega),$$

а затравочное уширение спектральных линий  $\delta = 0.01 \text{ эВ}$ .

На рис. 4 представлены результаты расчета для кластеров разного размера  $8 \times 8-32 \times 32$  с  $N_{conf} = 10$ .



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Электронная зонная структура бинарного сплава в отсутствие электрон-электронного взаимодействия в рамках кластерного приближения. В верхнем ряду представлена дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна, полученная для кластера размером  $8 \times 8$ , с использованием различного числа случайных конфигураций  $N_{conf} = 1-250$  для усреднения по беспорядку. В нижнем ряду приведены соответствующие поверхности Ферми в первой четверти первой зоны Бриллюэна в случае половинного заполнения



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Электронная зонная структура бинарного сплава в отсутствие электрон-электронного взаимодействия в рамках кластерного приближения. В верхнем ряду представлена дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна, полученная для кластеров разного размера  $8 \times 8-32 \times 32$ , с использованием фиксированного числа случайных конфигураций  $N_{conf} = 10$  для усреднения по беспорядку. В нижнем ряду приведены соответствующие поверхности Ферми в первой четверти первой зоны Бриллюэна в случае половинного заполнения

Видно, что с увеличением размера кластера и числа конфигураций  $N_{conf}$ , по которому происходит усреднение, замываются фиктивные разрывы электронной дисперсии, обусловленные искусственным увеличением периода трансляции кристаллической решетки при образовании сверхрешетки из кластеров.

Гамильтониан (1) может быть записан в  $\mathbf{k}$ -представлении в виде суммы двух вкладов

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\sigma, \mathbf{k}}^\dagger a_{\sigma, \mathbf{k}} + \sum_{\sigma, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\sigma, \mathbf{k}}^\dagger a_{\sigma, \mathbf{k}'}$$

Если  $1 - x > x$ , т. е. решетка больше чем на половину заполнена ионами типа А, то в качестве  $\hat{H}^{(0)}$  удобно выбрать гамильтониан решетки, в узлах которой расположены только ионы типа А и перескоком  $t_A$  между ними, тогда  $\hat{H}^{(1)}$  будет описывать возмущение (рассеяние), обусловленное добавлением ионов типа В, и наоборот. Полную функцию Грина

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \left\langle 0 \left| a_{\sigma, \mathbf{k}'} \frac{1}{\omega - \hat{H} + i\delta/2} a_{\sigma, \mathbf{k}}^\dagger \right| 0 \right\rangle$$

с помощью уравнения Дайсона можно представить в виде

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) + \sum_{\mathbf{k}''} G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) H_{\mathbf{k}, \mathbf{k}''}^{(1)} G_\sigma(\mathbf{k}'', \mathbf{k}', \omega),$$

где  $G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)$  — затравочная функция Грина соответствующая  $\hat{H}^{(0)}$ . Или

$$G_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \left[ \frac{1}{G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)} - \Sigma'_\sigma(\mathbf{k}, \omega) - i\Sigma''_\sigma(\mathbf{k}, \omega) \right]^{-1},$$

где  $G_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \langle G_\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) \rangle_{disord}$  — функция Грина, усредненная по беспорядку, а

$$\Sigma_\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \Sigma'_\sigma(\mathbf{k}, \omega) + i\Sigma''_\sigma(\mathbf{k}, \omega)$$

— массовый оператор, содержащий мнимую и действительную части. При наличии ближнего структурного порядка в расположении атомов в качестве  $G_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)$  удобно выбрать функцию Грина, отвечающую полностью упорядоченной решетке, а  $\hat{H}^{(1)}$  тогда будет описывать возмущение, вызванное беспорядком в расположении ионов. Мнимая часть массового оператора  $\Sigma''_\sigma(\mathbf{k}, \omega)$  определяет время жизни  $\tau_\sigma(\mathbf{k}) \sim 1/\Sigma''_\sigma(\omega(\mathbf{k}))$  или затухание квазичастичных возбуждений с проекцией спина  $\sigma$  и уширение дисперсии (см. рис. 3, 4). На рис. 3 и 4 можно наблюдать неоднородное уширение дисперсии, т. е. время жизни  $\tau(\mathbf{k})$ , обусловленное процессами рассеяния, не одинаково для разных  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна.

Следует отметить, что данное уширение существенно больше затравочного уширения  $\delta$ , используемого в численной схеме расчета. Таким образом, используемый нами метод позволяет найти время жизни  $\tau(\mathbf{k})$ , необходимое для вычисления электропроводности.

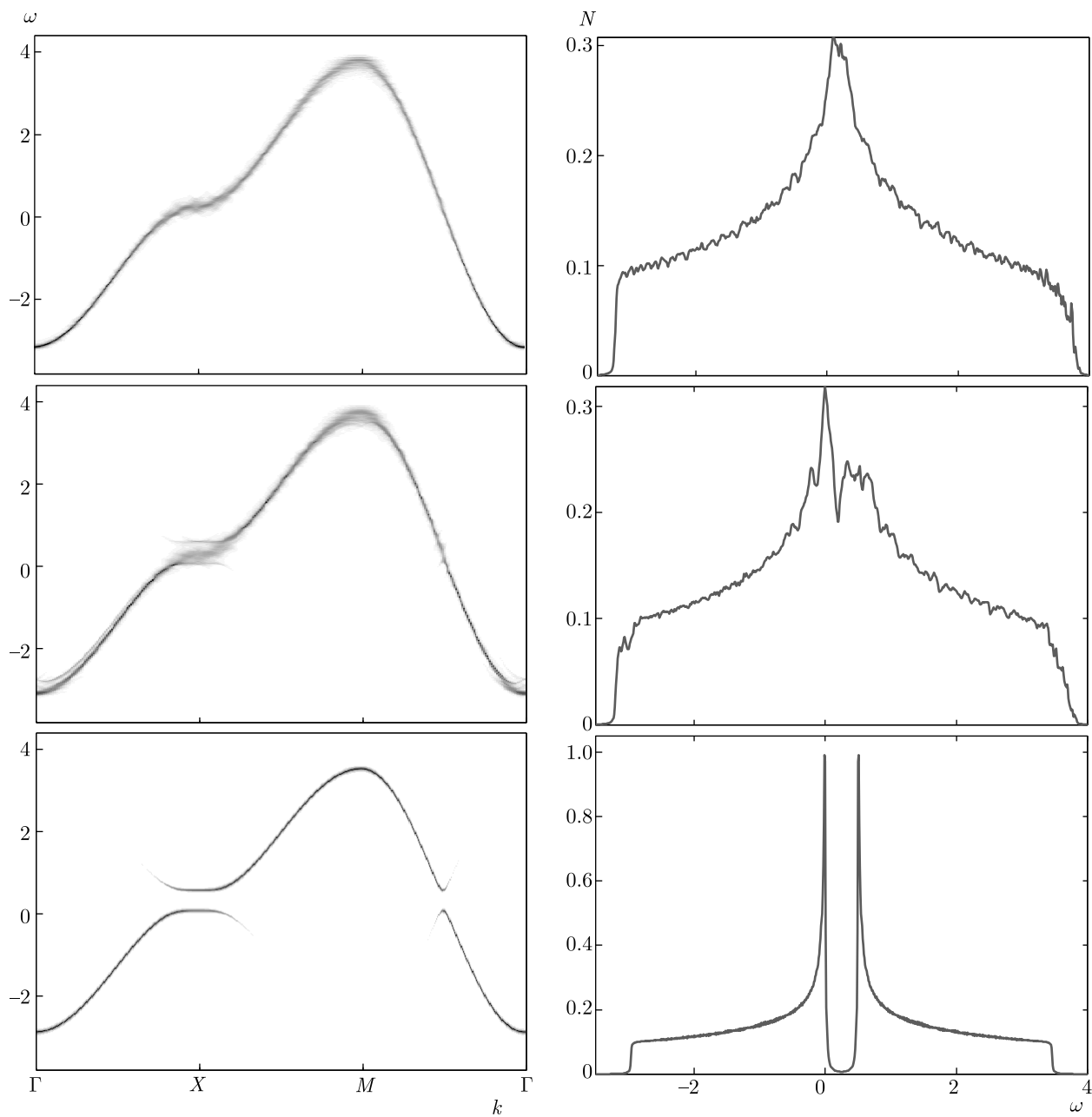
Чтобы учесть наличие ближнего порядка в расположении атомов, при усреднении функции Грина по беспорядку внутри кластера можно задавать различные упорядоченные области меньшего размера. На рис. 5 в среднем ряду представлены результаты расчета электронной зонной структуры и плотности состояний, полученные при усреднении функции Грина по различным конфигурациям кластера размером  $16 \times 16$ , содержащем в себе упорядоченные области различного размера от  $2 \times 2$  до  $12 \times 12$ , причем использовались конфигурации, в которых упорядоченные области случайным образом располагались внутри кластера. Для сравнения на рис. 5 в верхнем и нижнем рядах приведены результаты расчета при тех же параметрах в случаях соответственно полностью разупорядоченного и упорядоченного сплавов. Для удобства сравнения зонная структура полностью упорядоченного сплава (рис. 5 нижний ряд) приведена для нередуцированной зоны Бриллюэна. На рис. 5 (средний ряд) видно, что с наличием таких упорядоченных областей наблюдается открытие щели (псевдощели) в спектре при энергиях, соответствующих границе зоны Бриллюэна полностью упорядоченного сплава. Аналогичная ситуация, связанная с появлением псевдощели в сильнокоррелированных системах при наличии ближнего антиферромагнитного порядка, рассматривается, например, в работе [24]. При положении химического потенциала в истинной диэлектрической щели (рис. 5, нижний ряд) наблюдается переход диэлектрик–плохой металл–металл с ростом беспорядка (рис. 5).

### 3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Рассмотрим гамильтониан двухмерной модели Хаббарда во внешнем переменном электромагнитном поле, описываемом векторным потенциалом  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_A + \hat{U} = \\ &= -t \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{l}, \sigma} \left[ a_{\mathbf{r}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma} \exp[ieA_1(\mathbf{r}, t)] + a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}, \sigma} + \right. \\ &\quad \left. + \exp[-ieA_1(\mathbf{r}, t)] \right] + U \sum_{\mathbf{r}} n_{\mathbf{r}\uparrow} n_{\mathbf{r}\downarrow}, \end{aligned}$$





**Рис. 5.** Электронная зонная структура бинарного сплава в отсутствие электрон-электронного взаимодействия в рамках кластерного приближения. В среднем ряду слева представлены дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна и плотность состояний, полученные при усреднении по беспорядку для кластера размером  $16 \times 16$ , содержащем упорядоченные области различного размера. В верхнем и нижнем ряду приведены результаты расчета при тех же параметрах в случаях соответственно полностью разупорядоченного и упорядоченного сплавов

где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор узла кристаллической решетки,  $\mathbf{l}$  — единичный вектор вдоль координатных (кристаллических) осей,  $A_1(\mathbf{r}, t)$  — компонента вектора  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  вдоль направления  $\mathbf{l}$ ,  $\hbar = c = a = 1$ . Оператор  $\hat{T}_A$  может быть разложен в ряд по степеням

электрического заряда  $e$ :

$$\hat{T}_A = \hat{T} - e \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{l}} \hat{j}_1(\mathbf{r}) A_1(\mathbf{r}, t) - \frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{l}} \hat{K}_1(\mathbf{r}) A_1^2(\mathbf{r}, t) + \dots,$$

где

$$\hat{T} = -t \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{l}, \sigma} \left[ a_{\mathbf{r}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma} + a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}, \sigma} \right]$$

— оператор кинетической энергии при отсутствии электромагнитного поля,

$$\hat{j}_1(\mathbf{r}) = it \sum_{\sigma} \left( a_{\mathbf{r}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma} - a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}, \sigma} \right)$$

— оператор плотности «парамагнитного» тока в направлении  $\mathbf{l}$ , а

$$\hat{K}_1(\mathbf{r}) = -t \sum_{\sigma} \left( a_{\mathbf{r}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma} + a_{\mathbf{r}+\mathbf{l}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{r}, \sigma} \right)$$

— оператор плотности «диамагнитного» тока в направлении  $\mathbf{l}$ . Таким образом, гамильтониан можно представить в виде:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ . Здесь первое слагаемое  $\hat{H}_0$  определяет гамильтониан модели Хаббарда с учетом кулоновского взаимодействия электронов в отсутствие векторного потенциала, а второе слагаемое  $\hat{V}$  описывает взаимодействие с полем и исчезает при  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ .

В рамках теории линейного отклика выражение для полного тока имеет вид

$$\hat{J}_1(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial A_1(\mathbf{r}, t)} = e \hat{j}_1(\mathbf{r}) + e^2 \hat{K}_1(\mathbf{r}) A_1^2(\mathbf{r}, t) + \dots,$$

где первое слагаемое соответствует парамагнитному, а второе — диамагнитному вкладу. Используя нестационарную теорию возмущений можно показать, что для случая  $A_1(\mathbf{r}, t) = \delta_{1,x} A_x(\mathbf{r}, t)$

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_x(\mathbf{q}, \omega) \rangle &= e^2 \langle \hat{K}_x \rangle A_x(\mathbf{q}, \omega) + \\ &+ e^2 \left[ \frac{1}{N} \left\langle \phi_0 \left| \hat{j}_x(-\mathbf{q}) \frac{1}{\hat{H}_0 - E_0 + \omega + i\delta} \hat{j}_x(\mathbf{q}) \right| \phi_0 \right\rangle + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{N} \left\langle \phi_0 \left| \hat{j}_x(\mathbf{q}) \frac{1}{\hat{H}_0 - E_0 - \omega - i\delta} \hat{j}_x(-\mathbf{q}) \right| \phi_0 \right\rangle \right] \times \\ &\times A_x(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned}$$

где угловые скобки обозначают квантовомеханическое среднее по основному состоянию системы  $|\phi_0\rangle$  с энергией  $E_0$ . Здесь рассматривается случай при нулевой температуре. Тогда выражение для частотной зависимости действительной части электропроводности  $\sigma_1(\omega)$  при  $\mathbf{q} = 0$  имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \text{Re } \sigma_{xx}(\omega) = D \delta(\omega) + \\ &+ \frac{e^2 \pi}{N} \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \phi_0 | \hat{j}_x | \phi_n \rangle \right|^2}{E_n - E_0} \delta(\omega - (E_n - E_0)), \quad (8) \end{aligned}$$

где

$$D = \pi e^2 \langle -\hat{K}_x \rangle - 2 \frac{\pi e^2}{N} \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \phi_0 | \hat{j}_x | \phi_n \rangle \right|^2}{E_n - E_0}$$

— друдевский вес. При выводе (8) использовалось условие полноты

$$I = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|,$$

$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$ . Более подробный вывод уравнения (8) можно найти в работе [25]. Известно, что  $\sigma_1(\omega)$  и  $\langle \hat{K}_x \rangle$  связаны между собой правилом сумм:

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2} \langle -\hat{K}_x \rangle.$$

Друдевский вес  $D$  может быть использован в качестве параметра порядка для перехода металл-диэлектрик [25]. Обращение  $D$  в нуль свидетельствует о диэлектрическом основном состоянии системы. Для невзаимодействующих фермионов из (8) можно получить хорошо известное выражение для проводимости Друде:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{n_e e^2 \pi}{m_e} \delta(\omega),$$

где  $n_e = N_e/N$  — концентрация носителей (свободных электронов),  $m_e$  — масса электрона.

При конечных температурах для большого канонического ансамбля второе слагаемое в (8) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega} \frac{\pi e^2}{N} (1 - e^{-\beta\omega}) e^{\beta\Omega} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle \phi_n | \hat{j}_\alpha^\dagger | \phi_m \rangle \times \\ \times \langle \phi_m | \hat{j}_\beta | \phi_n \rangle \delta(\omega + E_n - E_m), \end{aligned}$$

где  $\Omega$  — термодинамический потенциал,  $-\partial\Omega/\partial\mu = \langle N_e \rangle$ ,  $e^{-\beta\Omega} = \text{Tr} \left( e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \right)$  [26]. Поскольку задача на собственные значения

$$\left( \hat{H}_0 - \mu\hat{N} \right) |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

не может быть решена точно, приходится использовать различные приближения.

Применим кластерный подход для исследования проводимости неупорядоченного бинарного сплава в рамках формализма Кубо. Выберем достаточно большой кластер и проведем точный расчет динамической проводимости при конечной температуре.

Будем рассматривать случай невзаимодействующих фермионов ( $U_i = 0$ ), но с учетом беспорядочного расположения ионов (энергии электронов на узле) и соответствующих интегралов перескоков между ближайшими соседями (1). Чтобы учесть случайный характер распределения ионов в решетке, необходимо проводить процедуру усреднения по разным кластерным конфигурациям.

В рамках формализма Кубо динамическая электропроводность в длинноволновом пределе ( $\mathbf{q} = 0$ ) имеет вид [27]

$$\sigma_{xx}(\omega) = -e^2 \frac{\langle -K_x \rangle - \Lambda_{xx}(0, \omega)}{i(\omega + i\delta)} \Big|_{\delta \rightarrow +0}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx}(\mathbf{q}, \omega) &= i \frac{1}{L} \int_0^\infty e^{i(\omega + i\varepsilon)t} \times \\ &\times \langle [j_x(\mathbf{q}, t), j_x(-\mathbf{q}, 0)] \rangle dt, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \quad (10) \\ \langle -K_x \rangle &= \frac{1}{L} \sum_l \langle -K_x(l) \rangle, \\ j_x(\mathbf{q}, t) &= \sum_l e^{-i\mathbf{q}l} j_x(l, t). \end{aligned}$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  — квантово-статистическое среднее,  $j_x(l, t)$  — оператор парамагнитной части  $x$ -компоненты плотности тока в точке  $l$  в гейзенберговском представлении,

$$j_x(l, t) = \exp(i\hat{H}_c t) j_x(l) \exp(-i\hat{H}_c t),$$

а  $K_x(l)$  — оператор плотности кинетической энергии движения вдоль оси  $x$ . В случае неупорядоченной системы эти операторы можно записать в виде

$$j_x(l) = i \sum_\sigma t_{l+l_x, l} \left( a_{l+l_x, \sigma}^\dagger a_{l, \sigma} - a_{l, \sigma}^\dagger a_{l+l_x, \sigma} \right),$$

$$K_x(l) = - \sum_\sigma t_{l+l_x, l} \left( a_{l+l_x, \sigma}^\dagger a_{l, \sigma} + a_{l, \sigma}^\dagger a_{l+l_x, \sigma} \right).$$

Учитывая, что  $\Lambda_{xx}(\mathbf{q}, \omega)$  — комплексная функция, из уравнения (9) получим

$$\sigma_1(\omega) = \text{Re } \sigma_{xx}(\omega) = 2\pi e^2 D \delta(\omega) + \frac{e^2}{\omega} \text{Im } \Lambda_{xx}(0, \omega),$$

где

$$D = \frac{\langle -K_x \rangle}{2} - \frac{1}{2} \text{Re } \Lambda_{xx}(0, \omega \rightarrow 0)$$

— друдевский вес.

При вычислении проводимости основной задачей является определение квантово-статистического

среднего от коммутатора в выражении (10). Можно показать, что для определения  $\Lambda_{xx}(\mathbf{q}, \omega)$  достаточно вычислить только следующее среднее

$$\begin{aligned} &\langle j_x(l, t) j_x(l', 0) \rangle = \\ &= - \left\langle \sum_\sigma t_{l+l_x, l} \left( a_{l+l_x, \sigma}^\dagger(t) a_{l, \sigma}(t) - a_{l, \sigma}^\dagger(t) a_{l+l_x, \sigma}(t) \right) \times \right. \\ &\quad \times \sum_{\sigma'} t_{l'+l'_x, l'} \left( a_{l'+l'_x, \sigma'}^\dagger(0) a_{l', \sigma'}(0) - \right. \\ &\quad \left. \left. - a_{l', \sigma'}^\dagger(0) a_{l'+l'_x, \sigma'}(0) \right) \right\rangle. \end{aligned}$$

Здесь  $a_{l, \sigma}(t)$  и  $a_{l, \sigma}^\dagger(t)$  — операторы в гейзенберговском представлении.

После раскрытия скобок получатся четыре похожих по структуре слагаемых, в которые будут входить средние от четырех фермиевских операторов. В кластерном подходе эти слагаемые можно выразить через собственные значения и собственные векторы гамильтониана отдельного кластера  $\hat{H}_c$  (см. предыдущий раздел). В частности, запишем общую структуру рассматриваемых средних (для удобства опустим индекс спина  $\sigma$ ):

$$\begin{aligned} &\langle a_i^\dagger(t) a_j(t) a_{i'}^\dagger(0) a_{j'}(0) \rangle = \\ &= \sum_{\eta\lambda'} U_{\eta\lambda'} \exp(it\rho_{\lambda'}) U_{\lambda'i}^\dagger \times \\ &\quad \times \sum_{\nu\lambda} U_{j\lambda} \exp(-it\rho_\lambda) U_{\lambda\nu}^\dagger \langle a_\eta^\dagger a_\nu a_{i'}^\dagger a_{j'} \rangle. \end{aligned}$$

Используя теорему Вика, можно записать

$$\begin{aligned} \langle a_\eta^\dagger a_\nu a_{i'}^\dagger a_{j'} \rangle &= (\delta_{\eta\nu} - \langle a_\nu a_\eta^\dagger \rangle) \left( \delta_{i'j'} - \langle a_{j'} a_{i'}^\dagger \rangle \right) + \\ &+ (\delta_{\eta j'} - \langle a_{j'} a_\eta^\dagger \rangle) \langle a_\nu a_{i'}^\dagger \rangle, \end{aligned}$$

где

$$\langle a_\nu a_\eta^\dagger \rangle = \sum_\lambda U_{\nu\lambda} \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\rho_\lambda - \mu)]} U_{\lambda\eta}^\dagger.$$

Здесь  $\rho_\lambda$  — собственные значения кластерного гамильтониана  $\hat{H}_c$ ,  $U$  — матрица унитарного преобразования  $\hat{H}_c$  к диагональному виду,  $\mu$  — химический потенциал,  $\beta = 1/k_B T$  — обратная температура.

После вычисления всех средних, для фурье-образа в длинноволновом пределе ( $\mathbf{q} = 0$ ) получаем

$$\begin{aligned} & \langle j_x(0, t) j_x(0, 0) \rangle = \\ & = \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{\exp[it(\rho_\lambda - \rho_{\lambda'})]}{(1 + \exp[\beta(\rho_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\rho_{\lambda'} - \mu)])} \times \\ & \quad \times \left| \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right) \right|^2. \end{aligned}$$

Используя данное выражение, можно получить

$$\Lambda_{xx}(q = 0, \omega) = \text{Re } \Lambda_{xx}(0, \omega) + i \text{Im } \Lambda_{xx}(0, \omega),$$

где

$$\begin{aligned} \text{Re } \Lambda_{xx}(0, \omega) & = \\ & = \frac{2}{L} \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{\left| \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right) \right|^2}{(1 + \exp[\beta(\rho_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\rho_{\lambda'} - \mu)])} \times \\ & \quad \times \frac{(\rho_{\lambda'} - \rho_\lambda)}{(\rho_{\lambda'} - \rho_\lambda)^2 - \omega^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Im } \Lambda_{xx}(0, \omega) & = \frac{\pi}{L} (1 - e^{-\beta\omega}) \times \\ & \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{\left| \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right) \right|^2}{(1 + \exp[\beta(\rho_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\rho_{\lambda'} - \mu)])} \times \\ & \quad \times \delta(\omega - (\rho_{\lambda'} - \rho_\lambda)). \end{aligned}$$

Таким образом, действительная часть электропроводности имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) & = 2\pi e^2 D \delta(\omega) + \frac{e^2 \pi (1 - e^{-\beta\omega})}{\omega L} \times \\ & \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{\left| \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right) \right|^2}{(1 + \exp[\beta(\rho_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\rho_{\lambda'} - \mu)])} \times \\ & \quad \times \delta(\omega - (\rho_{\lambda'} - \rho_\lambda)), \quad (11) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} D & = \frac{\langle -K_x \rangle}{2} - \frac{1}{L} \times \\ & \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{\left| \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right) \right|^2}{(1 + \exp[\beta(\rho_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\rho_{\lambda'} - \mu)])} \times \\ & \quad \times \frac{1}{(\rho_{\lambda'} - \rho_\lambda)}. \quad (12) \end{aligned}$$

Полученное выражение полностью согласуется с определением действительной части проводимости для нулевой температуры (8). Можно заметить, что с точностью до температурных множителей роль матричного элемента  $\langle \phi_0 | j_x | \phi_n \rangle$  в выражениях (11) и (12) играет сумма

$$\begin{aligned} \langle \lambda | j_x | \lambda' \rangle & = \\ & = \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} - U_{\lambda', l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right). \quad (13) \end{aligned}$$

В рамках кластерного подхода так же можно вычислить и среднюю кинетическую энергию

$$\begin{aligned} \langle K_x \rangle & = \frac{1}{L} \sum_\lambda \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\rho_\lambda - \mu)]} \times \\ & \quad \times \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} + U_{\lambda, l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right). \quad (14) \end{aligned}$$

В случае конечной температуры можно сформулировать следующее правило сумм:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_1(\omega) d\omega = e^2 \pi \langle -K_x \rangle.$$

Можно легко проверить, что полученная нами проводимость  $\sigma_1(\omega)$  удовлетворяет данному правилу сумм, если проинтегрировать по частоте выражение (11).

Для вычисления проводимости неупорядоченного сплава необходимо еще провести процедуру усреднения по различным случайным кластерным конфигурациям. Получить некоторую кластерную конфигурацию можно аналогично описанной в предыдущем разделе процедуре. Далее для каждой кластерной конфигурации вычисляется сумма (13) и проводится усреднение по всем таким конфигурациям:

$$\overline{\langle \lambda | j_x | \lambda' \rangle} = \langle \langle \lambda | j_x | \lambda' \rangle \rangle_{conf}.$$

Аналогичное усреднение необходимо сделать и для средней кинетической энергии  $\langle K_x \rangle$ . В этом случае усредняется по случайным конфигурациям кластера сумма, входящая в выражение (14), а именно

$$\overline{\langle \lambda | K_x | \lambda \rangle} = \langle \langle \lambda | K_x | \lambda \rangle \rangle_{conf},$$

где

$$\langle \lambda | K_x | \lambda \rangle = \sum_l t_{l+l_x, l} \left( U_{\lambda'l}^\dagger U_{l+l_x, \lambda} + U_{\lambda, l+l_x}^\dagger U_{l\lambda} \right).$$

При этом мы формируем полный спектр всех случайных кластерных конфигураций  $\{\bar{\rho}_\lambda\}$ . Предложенную процедуру усреднения по беспорядку

можно рассматривать как усреднение некоторого сверхкластера, состоящего из невзаимодействующих кластеров меньшего размера со случайным распределением ионов разного типа. Это эффективно увеличивает размер области, по которой осуществляется усреднение, и позволяет получить более хорошее приближение в случае неупорядоченного сплава.

Таким образом, мы получаем средние значения матричного элемента тока и кинетической энергии движения в направлении  $x$ , которые подставляются в выражения (11) и (12). Окончательно для неупорядоченного сплава имеем

$$\sigma_1(\omega) = 2\pi e^2 D \delta(\omega) + \frac{e^2 \pi (1 - e^{-\beta \omega})}{\omega L} \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{|\langle \lambda | j_x | \lambda' \rangle|^2}{(1 + \exp[\beta(\bar{\rho}_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\bar{\rho}_{\lambda'} - \mu)])} \times \delta(\omega - (\bar{\rho}_{\lambda'} - \bar{\rho}_\lambda)), \quad (15)$$

где

$$D = \frac{\langle -K_x \rangle}{2} - \frac{1}{L} \times \sum_{\lambda \neq \lambda'} \frac{|\langle \lambda | j_x | \lambda' \rangle|^2}{(1 + \exp[\beta(\bar{\rho}_\lambda - \mu)])(1 + \exp[-\beta(\bar{\rho}_{\lambda'} - \mu)])} \times \frac{1}{(\bar{\rho}_{\lambda'} - \bar{\rho}_\lambda)}, \quad (16)$$

$$\langle K_x \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\lambda} \frac{\langle \lambda | K_x | \lambda \rangle}{(1 + \exp[-\beta(\bar{\rho}_\lambda - \mu)])}. \quad (17)$$

В рамках кластерного подхода для расчета электропроводности неупорядоченного бинарного сплава в формализме Кубо будем использовать выражения (15)–(17). Результаты такого расчета для кластера  $50 \times 50$  в пределе  $\omega \rightarrow 0$  при  $T = 50$  К в зависимости от числа частиц в системе или положения химического потенциала приведены на рис. 6 при  $\Delta = -0.5, 0, 0.5$  эВ. На рис. 6(м) для сравнения приведены результаты того же расчета для системы с одним сортом ионов ( $x = 0$ ). Данные графики получены после аппроксимации данных по Гауссу, что необходимо делать, чтобы устранить эффекты от конечности кластера. На всех рисунках проводимость представлена в единицах  $\sigma_0 = e^2/\hbar$ .

В формализме Больцмана ( $\tau$ -приближение) динамическая проводимость имеет вид

$$\sigma_{ij}(\omega, \mu, T) = e^2 \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \times \frac{v_{\lambda i}(\mathbf{k}) v_{\lambda j}(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial n_F(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k})}}{1/\tau_{\lambda}(\mathbf{k}) - i\omega}, \quad (18)$$

где  $v_{\lambda i}(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \partial \varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) / \partial k_i$  — групповая скорость электронов (квазичастиц),  $\tau_{\lambda}(\mathbf{k}) \sim 1/\Sigma''(\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}))$  — время свободного пробега,  $\lambda$  — индекс зоны,  $n_F$  — функция распределения Ферми–Дирака. Выражение (18) является следствием более общего квантово-кинетического уравнения Больцмана для электропроводности [26]:

$$\sigma_{\mu\nu} = e^2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} v_{\mathbf{p}\mu} v_{\mathbf{p}\nu} \times \left( -\frac{dn_F(\omega)}{d\omega} \right) A(\mathbf{p}, \omega) \Lambda(\mathbf{p}, \omega), \quad (19)$$

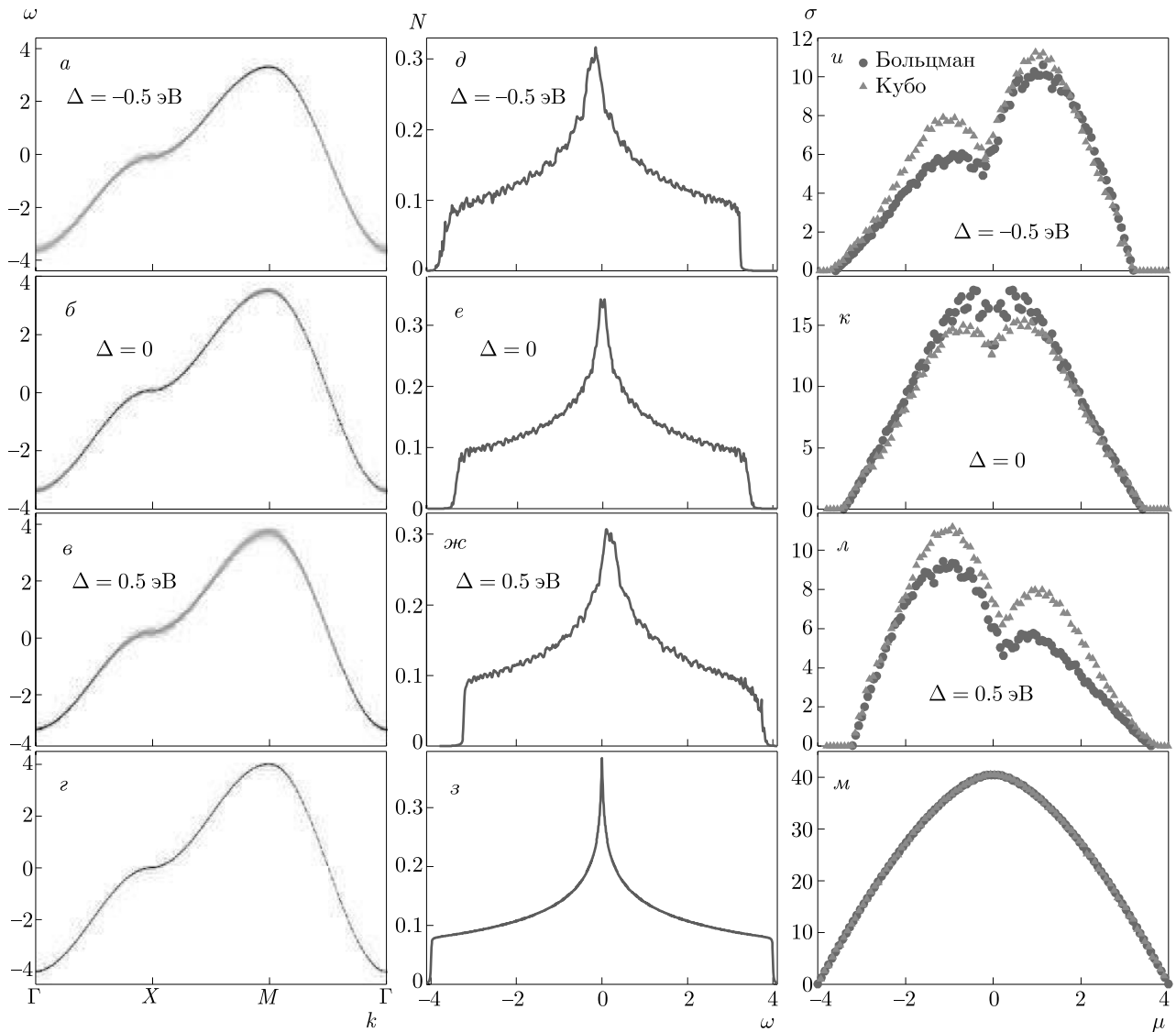
$$v_{\mathbf{k}} \Lambda(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2} A(\mathbf{k}, \omega) v_{\mathbf{k}} + \frac{n_i}{2\Gamma(\mathbf{k}, \omega)} \times \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} |T_{\mathbf{k}\mathbf{p}}|^2 A(\mathbf{p}, \omega) v_{\mathbf{p}} \Lambda(\mathbf{p}, \omega),$$

где  $T_{\mathbf{k}\mathbf{p}}$  — матрица рассеяния носителей тока на примесях,

$$2\Gamma(\mathbf{k}, \omega) = n_i \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} |T_{\mathbf{p}\mathbf{k}}|^2 A(\mathbf{p}, \omega),$$

$n_i$  — концентрация примесей,  $A(\mathbf{p}, \omega)$  — спектральный вес квазичастиц. Матрица рассеяния связана с собственно энергетической частью соотношением  $\Sigma(\mathbf{p}, \omega_{\mathbf{p}}) = n_i T_{\mathbf{p}\mathbf{p}}$ . Как видно из приведенных выражений, вычисление массового оператора  $\Sigma$  в рамках кластерного приближения (см. раз. 2), открывает возможность для использования выражения (18) и более общего выражения (19) для нахождения электропроводности.

На рис. 6 приведены результаты расчета дисперсии (рис. 6а–в), плотности состояний (рис. 6д–ж) и электропроводности (рис. 6и–л) неупорядоченного бинарного сплава в рамках кластерного подхода при  $\Delta = -0.5, 0, 0.5$  эВ. На рис. 6жс,з,м для сравнения приведены результаты расчета для системы с одним сортом ионов ( $x = 0$ ). В этом случае время свободного пробега  $\tau$  не зависит от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , так как в системе нет беспорядка. Электропроводность от положения химического потенциала



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Дисперсия, плотность состояний и электропроводность неупорядоченного бинарного сплава в рамках кластерного подхода при  $\Delta = -0.5, 0, 0.5$  эВ. Для сравнения в нижнем ряду приведены результаты расчета для системы с одним сортом ионов ( $x = 0$ ). Электропроводность от положения химического потенциала  $\mu$  (числа частиц в системе) получена в пределе  $\omega \rightarrow 0$  при  $T = 50$  К в формализме Больцмана для кластера  $16 \times 16$  (синие кружки) и в формализме Кубо для кластера  $50 \times 50$  (красные треугольники). Усреднение происходило по 20 случайным кластерным конфигурациям

$\mu$  (числа частиц в системе) вычислялась в пределе  $\omega \rightarrow 0$  при  $T = 50$  К. На рис. 6и–м синие кружки показывают результаты расчета электропроводности в рамках кластерной теории возмущений для кластера  $16 \times 16$  в формализме Больцмана (18), а красные треугольники – в рамках формализма Кубо (15)–(17) для кластера  $50 \times 50$ . Все представленные кривые являются результатом усреднения по 20 случайным кластерным конфигурациям.

На рис. 6а–г хорошо видно, что наличие беспорядка в системе приводит к уширению дисперсии, неоднородному по волновому вектору  $\mathbf{k}$  и зависящему от параметра  $\Delta$ . При  $\Delta = -0.5$  эВ наибольшее уширение происходит вблизи точки  $(0, 0)$  и постепенно уменьшается к точке  $(\pi, \pi)$ . При  $\Delta = 0.5$  эВ происходит аналогичное поведение только в обратном направлении – от точки  $(\pi, \pi)$  к точке  $(0, 0)$ . При  $\Delta = 0$  также видно небольшое уширение дис-

персии, но уже симметрично относительно  $\omega = 0$  (величина уширения вблизи точек  $(0, 0)$  и  $(\pi, \pi)$  одинаковая). Наши расчеты показывают, что асимметрия в уширении дисперсии (а с ним и времени свободного пробега) определяется параметром  $\Delta$ , а величина уширения зависит не только от величины случайного потенциала, но и от неоднородности параметров перескока. При этом в плотности состояний наблюдается логарифмическая особенность при любом значении  $\Delta$  (рис. 6*д-ж*).

Из сравнения кривых на рис. 6*и-л* видно, что расчеты, выполненные в рамках кластерного подхода в двух разных формализмах, приводят к качественно одинаковому поведению электропроводности. Количественные различия связаны с достаточно небольшим размером кластера ( $50 \times 50$ ), используемого в расчетах в рамках формализма Кубо, по сравнению с количеством точек в первой зоне Бриллюэна ( $600 \times 600$ ), используемых в расчетах в рамках формализма Больцмана. В случае однородной системы при отсутствии беспорядка наблюдается количественное совпадение результатов (рис. 6*м*). Влияние параметра  $\Delta$  на уширение дисперсии хорошо проявляется на зависимостях электропроводности  $\sigma(\mu)$ . При  $\Delta = 0$  наблюдается симметричная кривая относительно середины зоны, а для  $\Delta \neq 0$  проявляется асимметрия.

Важным результатом наших расчетов является то, что при наличии беспорядка (примесей) в системе сохраняется логарифмическая особенность плотности состояний (рис. 6), но при этом в электропроводности  $\sigma(\mu)$  наблюдается провал (даже при  $\Delta = 0$ ), обусловленный рассеянием носителей.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Обобщая полученные результаты, можно выделить основные преимущества и недостатки предлагаемого метода. К недостаткам, очевидно, относятся: 1) вычислительные ограничения, определяющие максимально возможный размер кластера; 2) ограничения, вызванные использованием метода сильной связи. К преимуществам следует отнести возможность реализации основных идей рассматриваемого метода в схеме DFT-расчетов реальных соединений. Кроме того, метод позволяет исследовать довольно разнообразные системы: разупорядоченные и упорядочивающиеся сплавы, системы с сильными электронными корреляциями и электрон-фононным взаимодействием, магнитные сплавы, различные системы с ближним порядком и испытывающие фазо-

вое расслоение (пространственно-неоднородные системы). Для последних особенно существенны ограничения, вызванные размером кластера.

В настоящей работе приведены результаты расчетов электронной зонной структуры и электропроводности бинарного сплава в отсутствие межэлектронного взаимодействия, когда зонная структура не зависит от температуры и числа электронов в системе, т. е. выполняется приближение «жесткой зоны». Используемый нами кластерный подход позволил проводить расчеты в рамках достаточно больших кластеров, что существенно при исследовании неупорядоченных систем. В частности, моделирование упорядоченной фазы в неупорядоченном окружении показало появление псевдощели в спектре при энергиях, соответствующих границе зоны Бриллюэна полностью упорядоченного сплава. Таким образом, при половинном заполнении с ростом беспорядка будет наблюдаться переход диэлектрик–проводящий металл–металл.

Сравнение результатов расчета электропроводности в рамках кластерной теории возмущений в формализме Больцмана и в рамках формализма Кубо для достаточно больших кластеров показало хорошее согласие. Так как расчеты в рамках формализма Кубо являлись точными (но для конечного кластера), можно утверждать, что использование в формализме Больцмана приближения времени свободного пробега, т. е. представления времени релаксации  $\tau(\mathbf{k})$  через обратную величину мнимой части массового оператора, полученного в рамках используемого кластерного подхода, является достаточно хорошим приближением при исследовании неупорядоченных систем. Следует отметить, что такое приближение не является очевидным, поскольку время релаксации в уравнении Больцмана является более сложной величиной [26].

Обнаружено, что при наличии беспорядка (примесей) в системе в зависимости статической электропроводности  $\sigma(\mu)$  в пределе низких температур наблюдается провал, обусловленный рассеянием носителей, но при этом сохраняется логарифмическая особенность плотности состояний. Мы считаем, что данное поведение электропроводности можно рассматривать как признак появления локализации в системе.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность профессору С. Г. Овчинникову за обсуждение результатов и сделанные замечания.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития теоретиче-

ской физики и математики «БАЗИС», Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-03-00017), Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта «Эффекты электронных корреляций и многоорбитальная физика в соединениях железа и купратах» (грант №19-42-240007) и научного проекта «Особенности электрон-фононной связи в высокотемпературных сверхпроводниках с сильными электронными корреляциями» (грант №18-42-240017).

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, and P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465 (1974).
2. Дж. Займан, *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982).
3. И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
4. R. Mills and P. Ratenavaraksa, *Phys. Rev. B* **18**, 5291 (1978).
5. V. F. Los' and S. P. Repetsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 1707 (1994).
6. S. P. Repetsky, Ye. G. Len, and N. V. Chubinsky, *Met. Phys. Adv. Tech.* **17**, 867 (1999).
7. С. П. Репецкий, В. Б. Молодкин, И. Г. Вышиваная, Е. Г. Лень, И. Н. Мельник, О. И. Мусиенко, Б. В. Стацук, *Успехи физ. мет.* **10**, 283 (2009).
8. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, Физматгиз, Москва (1958).
9. С. М. Бородачев, В. А. Волков, С. И. Машаров, *ФММ* **42**, 1147 (1976).
10. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
11. Л. П. Горьков, А. И. Ларкин, Д. Е. Хмельницкий, *Письма в ЖЭТФ* **30**, 248 (1979).
12. E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
13. G. Bergmann, *Phys. Rep.* **107**, 1-58 (1984).
14. R. Flederling, M. Kelm, G. Reuseher, M. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999).
15. G. A. Prinz, *Phys. Today* **48**, 5863 (1995).
16. С. Борухович, *УФН* **169**, 737 (1999).
17. D. Senechal, D. Perez, and M. Pioro-Ladriere, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 522 (2000).
18. D. Senechal, D. Perez, and D. Plouffe, *Phys. Rev. B* **66**, 075129 (2002).
19. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
20. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer, Berlin (2003).
21. С. В. Николаев, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **138**, 717 (2010).
22. С. В. Николаев, С. . Овчинников, *ЖЭТФ* **141**, 135 (2012).
23. M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, and G. A. Sawatzky, arXiv:1109.4036v1 [cond-mat.mtrl-sci].
24. М. В. Садовский, *УФН* **171**, 539 (2001).
25. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
26. G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Springer, US (2000).
27. D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **47**, 7995 (1993).