Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 6, с. 378 – 383

Моделирование сверхпроводников на основе FeAs квантовым алгоритмом Монте-Карло

В. А. Кашурников, А. В. Красавин[1)]

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 декабря 2012 г.

После переработки 11 февраля 2013 г.

Получены данные по расчету термодинамических характеристик конечных двумерных кластеров FeAs, моделирующих сверхпроводники на основе железа. Модифицирован обобщенный квантовый алгоритм Монте-Карло, с помощью которого удалось в рамках двухорбитальной модели рассчитать энергию и числа заполнения конечных кластеров FeAs. Представлены данные для кластера из ячеек 3×3 FeAs.

DOI: 10.7868/S0370274X1306009X

Введение. Открытый в 2008 г. новый класс высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в FeAs-соединениях [1] обладает слоистой структурой, представляющей собой близко расположенные атомные плоскости, состоящие из атомов Fe и As. Так же как и медь-оксидные ВТСП, они обладают ярко выраженной анизотропией, что дает возможность адекватного описания этих систем двумерными моделями сильной связи.

Особенности многощелевой зонной структуры, аномальные магнитные свойства, явное присутствие сильных корреляций, о которых свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные (см., например, обзоры [2–4] и ссылки в них), говорят о необходимости не только аналитических приближений при попытках описания системы, но и точных численных расчетов. Существующие модели сильной связи для этих соединений, такие как двух- [5, 6], трех- [7, 8] и пятиорбитальная [8, 9], являются типичными обобщенными моделями Хаббарда и не допускают корректного анализа в различных приближениях, в том числе в приближении среднего поля. Сложность указанных моделей обусловливает применение точных квантовых методов расчета для исследования ВТСП на основе железа.

Одним из самых эффективных методов исследования сильно коррелированных систем является квантовый траекторный алгоритм Монте-Карло (МК) в непрерывном времени (CTWL-алгоритм) [10], позволяющий рассчитывать характеристики систем различных размера и размерности с различной статистикой, а также учитывать проблему знака. Хотя CTWL-алгоритм и является достаточно общим с точки зрения характеристик исследуемых систем, он требует модификации для каждой конкретной задачи. Для данной задачи исходной модификацией алгоритма CTWL является обобщенный алгоритм [11], позволяющий реализовать удобную кодировку состояний для процедур МК.

Модель. В случае FeAs-сверхпроводников выбор адекватной модели сильной связи диктуется, во-первых, кристаллической структурой соединений (каждый из атомов Fe оказывается окруженным тетраэдром из атомов As, и наоборот, а расчеты зонной структуры показывают, что наибольший вклад в электронную плотность состояний вблизи уровня Ферми дают $3d$-состояния атомов железа [12]), а во-вторых, сложностью модели с точки зрения ее применимости для исследования сверхпроводящих соединений аналитическими и численными методами. Двухорбитальная модель, предложенная в [5], с одной стороны, способна отразить существенную физику электронных взаимодействий в новых соединениях и предсказывает B_{2g}-симметрию сверхпроводящего параметра порядка при определенных значениях параметров модели [6]. С другой стороны, она является предельной по сложности для реализации алгоритмов по исследованию новых сверхпроводников как на основе квантовых методов МК, так и на основе методов точной диагонализации гамильтоновой матрицы. Детальное исследование свойств двухорбитальной модели методом точной диагонализации было проведено в работах [6, 13]. Однако оно было ограничено размером кластера $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$, включающим восемь атомов железа, ввиду быстрого роста размера гамильтоновой матрицы с увеличением числа атомов. Наибольший кластер, который удалось рассчитать на сегодняшний день методом точ-

[1)]e-mail: avkrasavin@gmail.com

ной диагонализации, имеет размер 2×5 и состоит из 10 атомов железа. Число состояний в нем превышает 159 миллионов. Для подобного расчета потребовалась мощность суперкомпьютера Earth Simulator (Япония) [14].

Гамильтониан двухорбитальной модели имеет следующий вид [5]:

$$H = H_{\rm int} + H_{\rm kin}, \tag{1}$$

$$\begin{aligned} H_{\rm int} = U\sum_{\mathbf{i},\alpha} n_{\mathbf{i},\alpha,\uparrow}n_{\mathbf{i},\alpha,\downarrow} + V\sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i},x}n_{\mathbf{i},y} - \\ -\mu\sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}} - J\sum_{\mathbf{i}}(n_{\mathbf{i},x,\uparrow}n_{\mathbf{i},y,\uparrow} + n_{\mathbf{i},x,\downarrow}n_{\mathbf{i},y,\downarrow}) - \\ -J\sum_{\mathbf{i}}(a^{+}_{\mathbf{i},x,\downarrow}a_{\mathbf{i},x,\uparrow}a^{+}_{\mathbf{i},y,\uparrow}a_{\mathbf{i},y,\downarrow} + a^{+}_{\mathbf{i},x,\uparrow}a_{\mathbf{i},x,\downarrow}a^{+}_{\mathbf{i},y,\downarrow}a_{\mathbf{i},y,\uparrow} + \\ + a^{+}_{\mathbf{i},x,\uparrow}a_{\mathbf{i},y,\downarrow}a^{+}_{\mathbf{i},x,\downarrow}a_{\mathbf{i},y,\uparrow} + a^{+}_{\mathbf{i},y,\uparrow}a_{\mathbf{i},x,\downarrow}a^{+}_{\mathbf{i},y,\downarrow}a_{\mathbf{i},x,\uparrow}), \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} H_{\rm kin} = -t_1\sum_{\mathbf{i},\sigma}(a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x},x,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{y},y,\sigma} + \text{h.c.}) - \\ -t_2\sum_{\mathbf{i},\sigma}(a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x},y,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{y},x,\sigma} + \text{h.c.}) - \\ -t_3\sum_{\mathbf{i},\sigma}(a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}+\mathbf{y},x,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}-\mathbf{y},x,\sigma} + \\ + a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}+\mathbf{y},y,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}-\mathbf{y},y,\sigma} + \text{h.c.}) - \\ -t_4\sum_{\mathbf{i},\sigma}(a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}+\mathbf{y},y,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}+\mathbf{y},x,\sigma} + \text{h.c}) + \\ + t_4\sum_{\mathbf{i},\sigma}(a^{+}_{\mathbf{i},x,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}-\mathbf{y},y,\sigma} + a^{+}_{\mathbf{i},y,\sigma}a_{\mathbf{i}+\mathbf{x}-\mathbf{y},x,\sigma} + \text{h.c.}), \end{aligned} \tag{3}$$

где $a^{+}_{i,x,\sigma}(a_{i,x,\sigma})$ – оператор рождения (уничтожения) электрона со спином σ на узле i и орбитали x; t_i ($i = 1,\ldots,4$) – амплитуды перескоков электронов между орбиталями d_{xz} и d_{yz} (обозначенными, соответственно, x и y) (рис. 1); U и V описывают кулоновское взаимодействие; J – обменный член; μ – химический потенциал.

Метод. Для реализации квантового алгоритма МК гамильтониан двухорбитальной модели является сложным. Он состоит из 16 разнотипных слагаемых, каждое из которых требует отдельного рассмотрения для включения в схему алгоритма. Кроме того, поскольку на каждом из атомов железа в двухорбитальной модели присутствуют степени свободы разного типа (а именно, x- и y-орбитали), схема алгоритма нуждается во введении узлов с обобщенной статистикой. Характер взаимодействия между орбиталями, на который указывают экспериментальные данные [15], свидетельствует о необходимости учета парных переносов электронов с орбитали

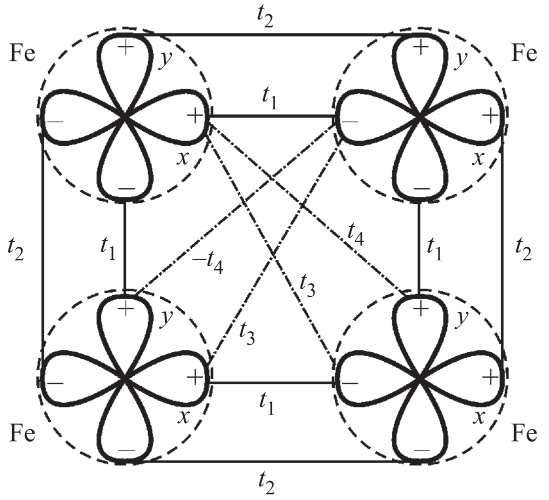

Рис. 1. Перескоки электронов между орбиталями, учитываемые в двухорбитальной модели

на орбиталь, что является весьма нетривиальной задачей при реализации алгоритмов на основе метода Монте-Карло. Этим, по-видимому, и обусловлено отсутствие до настоящего момента исследований ВТСП на основе железа указанным методом.

В настоящей работе квантовый траекторный алгоритм МК был модифицирован таким образом, что стал возможен расчет с его помощью гамильтониана общего вида [11]:

$$\begin{aligned} H = \sum_{kln_1n_2n_3n_4} t^{n_1n_2n_3n_4}_{kl}(A^{n_1n_2}_{k}A^{n_3n_4}_{l} + \text{h.c.} + \\ + \sum_{kln_1n_2} U^{n_1n_2}_{kl}N^{n_1}_{k}N^{n_2}_{l} + \sum_{kln_1n_2} B^{n_1n_2}_{k}(A^{n_1n_2}_{k} + \text{h.c.}) + \\ + \sum_{kn} C^{n}_{k}N^{n}_{k} + \sum_{kln_1n_2n_3} D^{n_1n_2n_3}_{kl}(A^{n_1n_2}_{k} + \text{h.c.}). \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь $A^{n_1n_2}_{k}$ – недиагональные элементы перехода между состояниями n_1 и n_2 на узле k; N^{n}_{k} – оператор числа частиц в состоянии n на узле k; t, B, C, D – соответствующие амплитуды взаимодействий. Двухорбитальная модель допускает описание в рамках общего гамильтониана (4) при кодировке состояний на узлах, приведенной в таблице.

На рис. 2 проиллюстрировано соответствие картин мировых линий в новой обобщенной кодировке и в стандартной кодировке CTWL-алгоритма для некоторых слагаемых гамильтониана двухорбитальной модели.

Результаты. Новый алгоритм был протестирован при расчете кластера размером 3×3 при малом числе частиц. Результаты расчетов энергии системы и средних чисел заполнений узлов в зависимости

Кодировка узельных состояний в двухорбитальной модели

Номер состояния	Состояние орбитали y	Состояние орбитали x	Номер состояния	Состояние орбитали y	Состояние орбитали x
0	$\|0\rangle$	$\|0\rangle$	8	$\|\downarrow\rangle$	$\|0\rangle$
1	$\|0\rangle$	$\|\uparrow\rangle$	9	$\|\downarrow\rangle$	$\|\uparrow\rangle$
2	$\|0\rangle$	$\|\downarrow\rangle$	10	$\|\downarrow\rangle$	$\|\downarrow\rangle$
3	$\|0\rangle$	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	11	$\|\downarrow\rangle$	$\|\downarrow\uparrow\rangle$
4	$\|\uparrow\rangle$	$\|0\rangle$	12	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	$\|0\rangle$
5	$\|\uparrow\rangle$	$\|\uparrow\rangle$	13	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	$\|\uparrow\rangle$
6	$\|\uparrow\rangle$	$\|\downarrow\rangle$	14	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	$\|\downarrow\rangle$
7	$\|\uparrow\rangle$	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	15	$\|\downarrow\uparrow\rangle$	$\|\downarrow\uparrow\rangle$

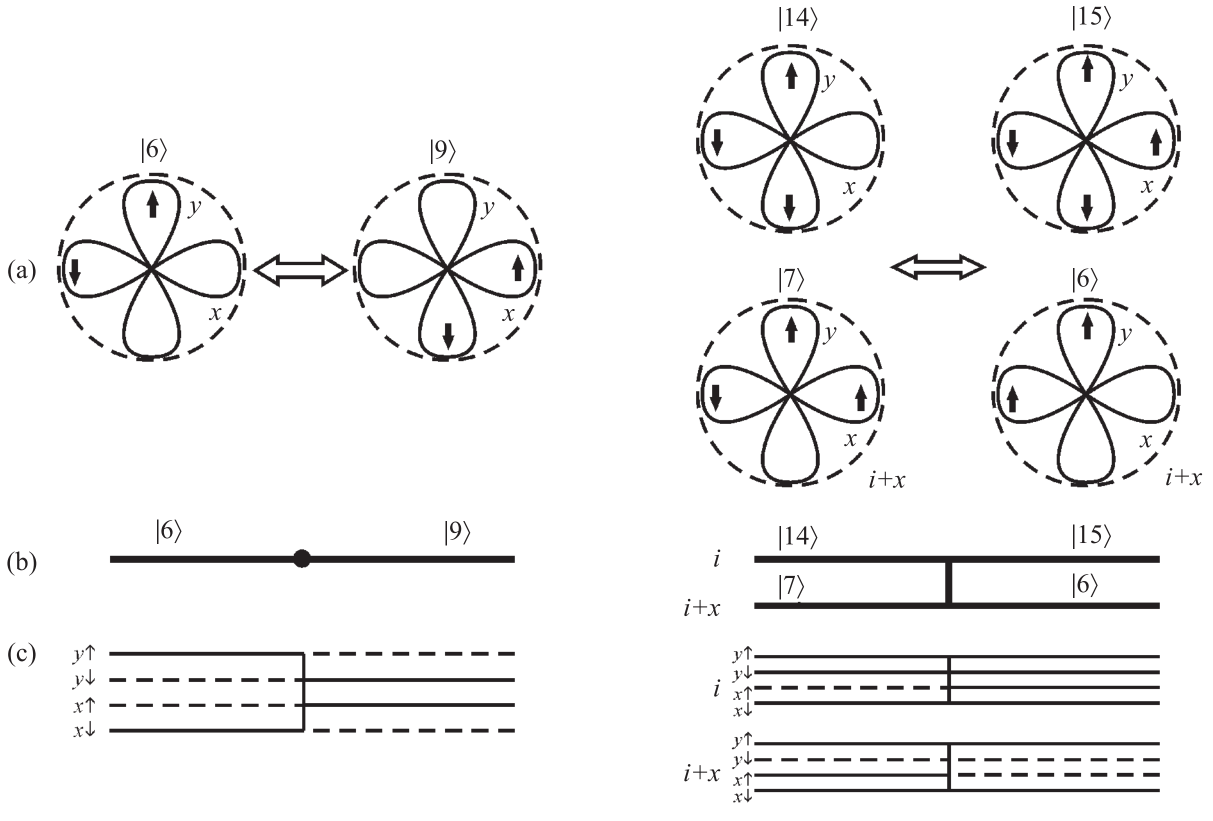

Рис. 2. Вид мировых линий частиц для слагаемых $a^{+}_{y,\downarrow}a_{y,\uparrow}a_{x,\downarrow}a^{+}_{x,\uparrow}$ (слева) и $a^{+}_{i,x,\uparrow}a_{i+x,x,\uparrow}$ (справа) гамильтониана двухорбитальной модели. Показано действие данных операторов в представлении чисел заполнения (a); в обобщенной кодировке МК (b) и в случае стандартного траекторного алгоритма МК (c)

от параметров модели показали полное совпадение с данными метода точной диагонализации гамильтоновой матрицы для этих же кластеров.

Основной проблемой, возникающей при исследовании фермионных систем квантовым алгоритмом МК, является *проблема знака* [16]. Она обусловлена тем, что статистические веса мгновенных конфигураций, по которым производится суммирование в процессе работы алгоритма, могут иметь любой знак. Среднее от произвольного оператора A рассчитывается следующим образом:

$$\langle A\rangle = \frac{\Sigma_n A_n |W_n| \mathrm{sgn}\, W_n}{\Sigma_n |W_n| \mathrm{sgn}\, W_n} = \frac{\Sigma_{\mathrm{MC}} A_i \mathrm{sgn}\, W_i}{\Sigma_{\mathrm{MC}} \mathrm{sgn}\, W_i}, \qquad (5)$$

где W_i – статистический вес i-й конфигурации. Проблема знака в основном возникает из-за антисимметрии фермионной волновой функции, которая приводит к тому, что при расчете средних приходить-

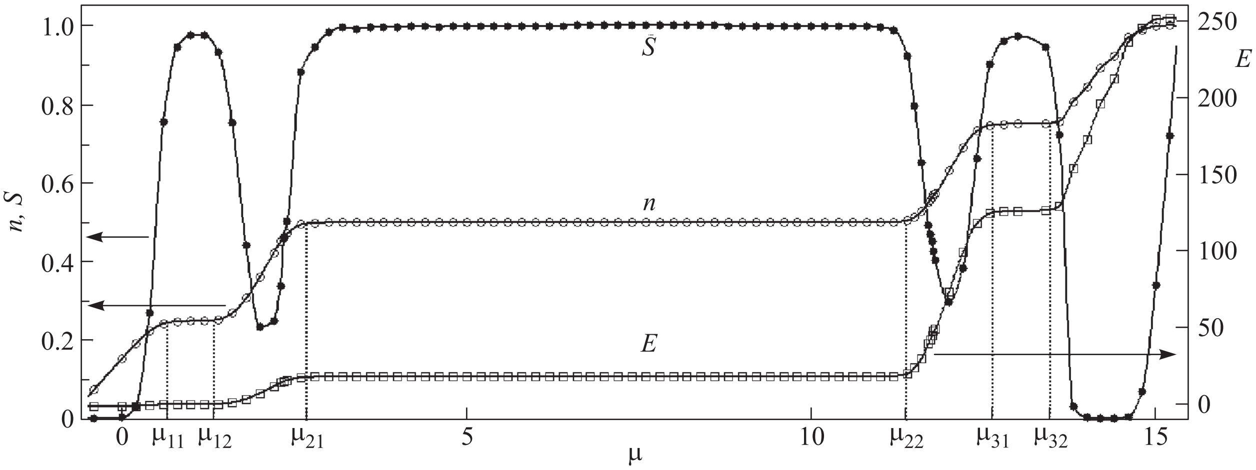

Рис. 3. Зависимости среднего знака конфигураций S, энергии E и заполнения n от химического потенциала μ для кластера 3×3 и параметров модели (8). Температура $\beta = 1/T = 10$

ся суммировать знакопеременные ряды. Последнее сильно увеличивает статистические ошибки и время расчета. Степень влияния проблемы знака на скорость сходимости расчетов зависит от многих факторов. В частности, она определяется выбором базисных состояний системы. Для более эффективной сходимости и частичного подавления проблемы знака в схему было добавлено недиагональное слагаемое вида

$$-\alpha \sum_{kn_1n_2} (A_k^{n_1n_2} + \text{h.c.}). \tag{6}$$

Здесь $\alpha \sim 5\cdot10^{-3}$. С одной стороны, такая добавка в гамильтониан не изменяет результатов расчета в пределах достигнутой точности. С другой стороны, ввод такого контролируемого недиагонального слагаемого существенно “оживляет” статистику и увеличивает скорость сходимости.

Как будет видно из дальнейшего, базис, представленный в таблице, является достаточно удачным и позволяет проводить расчеты двухорбитальной модели с необходимой степенью точности.

Экспериментальные исследования ВТСП на основе железа, а также расчеты зонной структуры (см., например, работу [6] и ссылки в ней) дают различные возможные наборы параметров гамильтониана двухорбитальной модели, позволяющие качественно описывать наблюдаемые электронные свойства этих соединений. Для выяснения возможностей разработанного нового метода нами были выбраны два набора параметров для квадратного кластера 3×3 из девяти атомов железа с периодическими граничными условиями (здесь и далее все энергетические величины измеряются в эВ [6]):

$$U = 1;\ V = 1;\ J = 0.25;\ t_1 = 0.058;\ t_2 = 0.22;\ t_3 = -0.0208;\ t_4 = -0.079; \tag{7}$$

$$U = 8;\ V = 4;\ J = 2;\ t_1 = 0.058;\ t_2 = 0.22;\ t_3 = -0.0208;\ t_4 = -0.079. \tag{8}$$

Для наборов параметров (7) и (8) квантовым алгоритмом МК были рассчитаны зависимости числа частиц в системе, энергии системы и среднего знака конфигураций от химического потенциала μ, а также зависимость энергии системы от числа частиц при конечной температуре.

На рис. 3 показаны зависимости указанных величин от химического потенциала для параметров гамильтониана (8) (здесь и далее все погрешности рассчитанных величин меньше размеров символов). Как видно из рисунка, для кластера 3×3 в выбранном базисе оказалось возможным рассчитать физические величины практически без проблемы знака. На зависимостях от μ энергии и числа частиц прослеживаются плоские участки в диапазонах $\mu_{11} < \mu < \mu_{12}$, $\mu_{21} < \mu < \mu_{22}$, $\mu_{31} < \mu < \mu_{32}$. Их можно отождествить с областями диэлектрической фазы. Ширина запрещенных областей равна, соответственно, $\Delta_1 = \mu_{12} - \mu_{11}$, $\Delta_2 = \mu_{22} - \mu_{21}$, $\Delta_3 = \mu_{32} - \mu_{31}$. Таким образом, при заполнениях $N_1 = 0.25$, $n_2 = 0.5$ и $n_3 = 0.75$ наблюдаются три диэлектрические области. Следует отметить, что величина среднего знака близка к единице в фазе диэлектрика и резко спадает в переходных областях. Как правило, для сходимости в этом случае требуется порядка 10^{11} элементарных шагов МК.

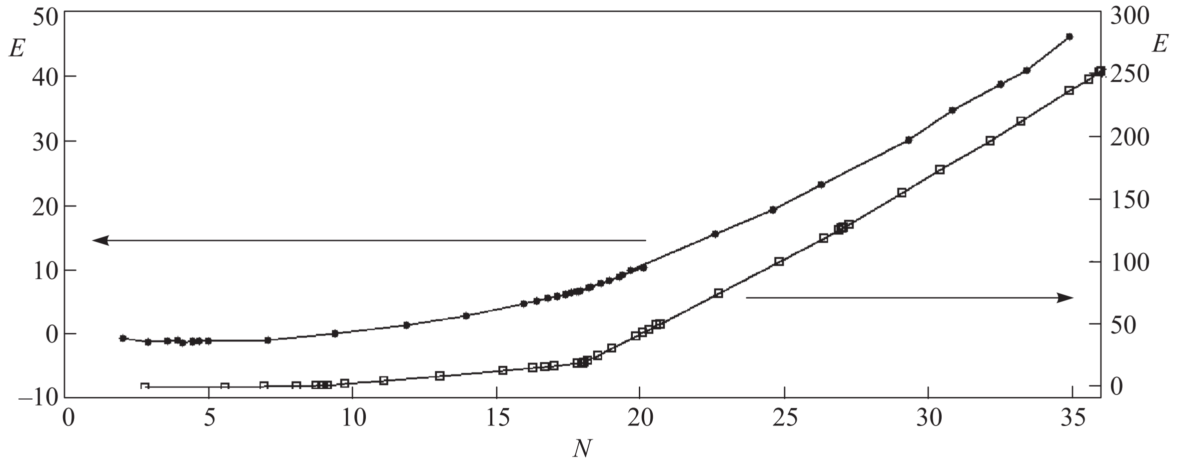

Рис. 4. Зависимость средней энергии системы E от числа частиц N для кластера 3×3 и для параметров модели (7) (сплошные круги) и (8) (открытые квадраты)

На рис. 4 показана зависимость средней энергии системы от числа частиц для двух наборов параметров гамильтониана, рассчитанная методом МК при температуре $\beta = 1/T = 10$. Видно, что энергия системы практически линейно растет с числом частиц. При этом наблюдается изменение характера зависимости в области половинного заполнения, $n = 1/2$ ($N_{1/2} = M_{\max}/2 = 18$). Полученные результаты позволяют рассчитать *энергию связи носителей*:

$$E_b = E(N+2) + E(N) - 2E(N-1). \qquad (9)$$

где $E(N)$ – энергия системы с N электронами. Ее отрицательная величина будет свидетельствовать о наличии эффективного притяжения между электронами в кластере [6, 13, 14]. Нам не удалось обнаружить притяжения при данных параметрах модели. В пределах точности расчета значение энергии связи в обоих случаях оказалось $E_b \approx 0$. Возможной причиной отсутствия притяжения носителей может быть недостаточно низкая температура расчета. Тем не менее характер полученных зависимостей дает основание предположить, что в области около половинного заполнения возможно появление притяжения при соответствующем подборе параметров модели. Эта задача, а также анализ зависимости энергии связи от размера кластера будут являться темой отдельного исследования.

Заключение. Итак, нами разработан обобщенный квантовый алгоритм Монте-Карло, с помощью которого удалось в рамках двухорбитальной модели при конечных температурах рассчитать энергию и числа заполнения кластеров FeAs, моделирующих сверхпроводники на основе железа. Кодировка квантовых состояний позволила учесть сложные обменные слагаемые между орбиталями. Это явилось ключевым моментом при реализации квантового алгоритма МК.

Основной результат настоящей работы состоит в получении первых данных по расчету термодинамических характеристик конечных двумерных кластеров FeAs размера 3×3 (зависимости энергии, чисел заполнения и среднего знака конфигураций от химического потенциала) в рамках *полной* двухорбитальной модели точным квантовым методом МК. Точный учет недиагональных слагаемых (2) вида $Ja^{+}_{i\alpha\sigma}a_{i\alpha',-\sigma}a^{+}_{i\alpha',-\sigma}a_{i\alpha\sigma}$, $\alpha = x, y$, которые могут играть ключевую роль для спаривания носителей заряда и которыми, следовательно, нельзя пренебрегать, является главной особенностью представленного алгоритма. Расчеты кластеров FeAs также с использованием детерминантного метода МК, осуществленные до настоящего момента [17], были проведены в рамках упрощенной модели без указанных важных корреляционных слагаемых. По сути, в [17] была рассчитана обобщенная модель Хаббарда, адаптированная на две орбитали.

Анализ данных показал, что в системе имеются три диэлектрические области, разделяющие всю зону по заполнению $0 < n < 1$ на участки с чередованием зон проводимости и запрещенных областей. В соответствии с результатами точной диагонализации [6, 13] основные данные по спариванию носителей заряда получены при конечном значении параметра $J \sim 0.2U$. Дальнейшие исследования (варьирование параметров гамильтониана, температуры и размеров кластеров) позволят определить область параметров модели, соответствующую эффективному притяжению электронов, и ответить на вопрос о том, насколько адекватно двухорбитальная модель способна описать корреляционные свойства ВТСП на основе FeAs.

Следует отметить, что расчеты зонной структуры систем на основе FeAs методом DMFT [18], а также численный анализ при помощи метода LDA [19] тоже свидетельствуют о многощелевой структуре спектра носителей заряда, что находится в качественном согласии с данными, полученными в настоящей работе. Для более детального сопоставления необходимо рассчитать мацубаровскую функцию Грина и восстановить спектральную плотность состояний, что возможно в рамках описанного метода. Это также является целью дальнейшего исследования.

Авторы признательны П.Ф. Карцеву за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 11-08-00859, 12-02-00561).

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
2. М. В. Садовский, УФН **178**, 1243 (2008).
3. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, УФН **178**, 1307 (2008).
4. А. Л. Ивановский, УФН **178**, 1273 (2008).
5. S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu et al., Phys. Rev. B **77**, 220503(R) (2008).
6. A. Moreo, M. Daghofer, J. A. Riera, and E. Dagotto, E. Phys. Rev. **79**, 134502 (2009).
7. S.-L. Yu, J. Knang, and J.-X. Li, Phys. Rev. B **79**, 064517 (2009).
8. Q. Luo, G. Martins, D.-X.Yao et al., Phys. Rev. B **82**, 104508 (2010).
9. S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, New J. Phys. **11**, 025016 (2009).
10. Н. В. Прокофьев, Б. В. Свистунов, И. С. Тупицын, ЖЭТФ **87**, 310 (1998).
11. В. А. Кашурников, А. В. Красавин, ЖЭТФ **138**, 206 (2010).
12. D. J. Singh and M.-H. Du, Phys. Rev. Lett. **100**, 273003 (2008).
13. A. Nicholson, W. Ge, X. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 217002 (2011).
14. M. Okumura, N. Nakai, H. Nakamura et al., Physica C **469**, 932 (2009).
15. D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo et al., Nature **455**, 81 (2008).
16. N. Furukawa and M. J. Imada, Proc. Soc. Jap. **60**, 810 (1991).
17. T. Ma, H.-Q. Lin, and J. Hu, arXiv:1206.6277, cond-mat. str-el (2012).
18. K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **100**, 226402 (2008).
19. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, Pis'ma v ZhETF **88**, 621 (2008); **88**, 777 (2008).