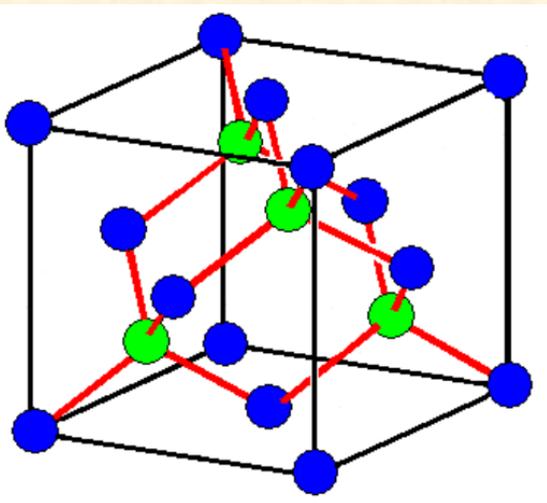


Расчеты магнитной восприимчивости диэлектриков из первых принципов на примере алмаза

А.В. Николаев

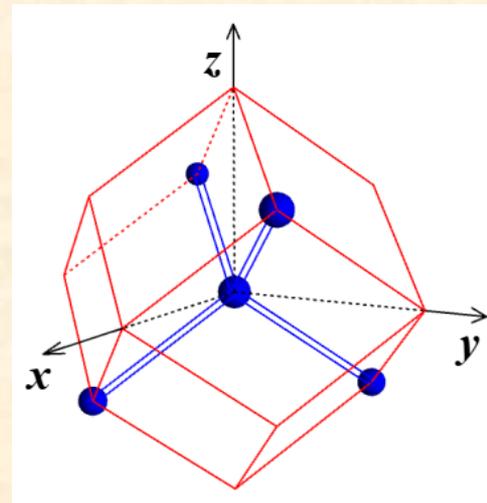
конференция НИИЯФ МГУ по итогам 2024 года

Лаборатория физики наноструктур и радиационных эффектов



ОФАЯ

24 февраля 2025



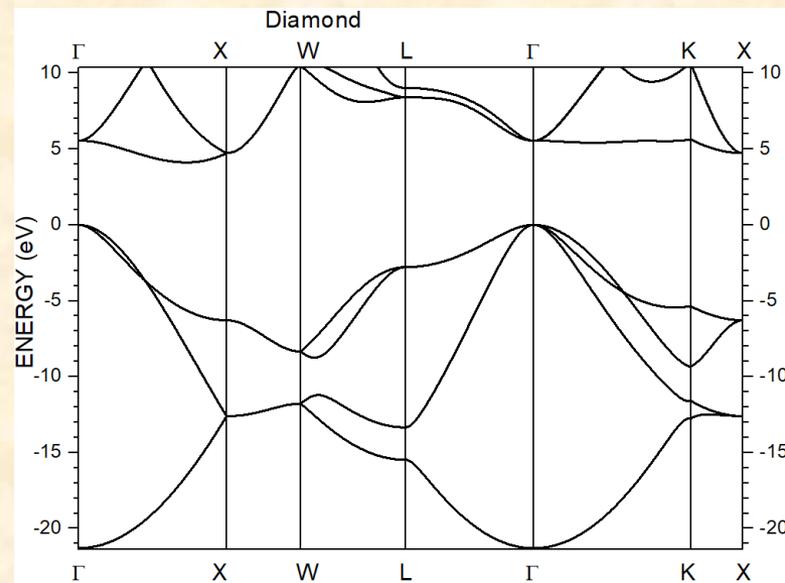
Главное:

- 1) метод учит ВСЕХ вкладов из первых принципов - аналитически,
- 2) создание необходимых программ,
- 3) демонстрация работы метода:
расчет диамагнетизма алмаза

1. А. В. Николаев
НИИЯФ МГУ

2. И. И. Власов,
ИОФ РАН

3. L. L. Tao,
School of Physics, Harbin Institute of
Technology, Harbin, China

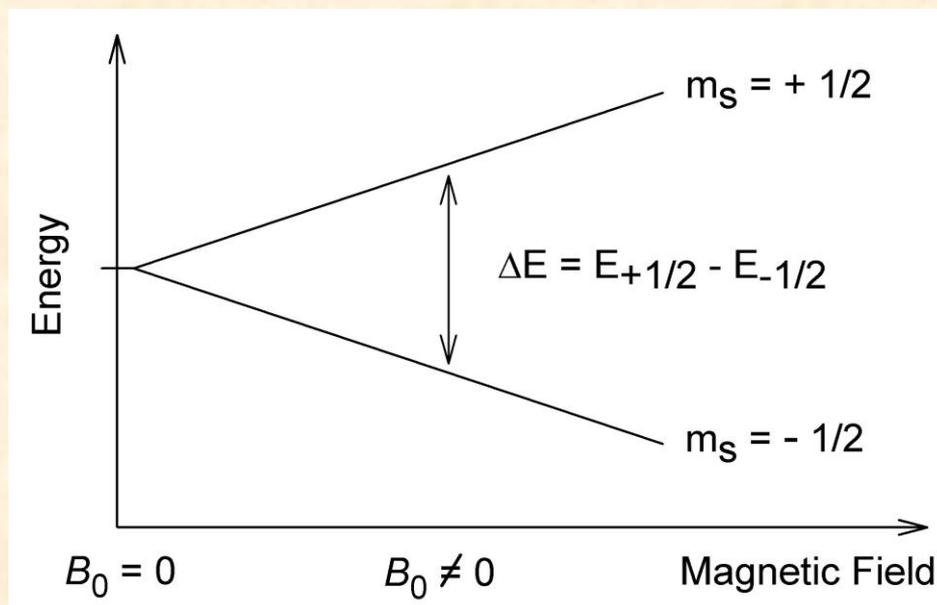


Публикации:

- [1]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 588, 171394 (2023).
- [2]. Phys. Rev. B 110, 144407 (2024).

Актуальность

Расчеты химических сдвигов на ядрах в Ядерном Магнитном Резонансе (ЯМР) в диэлектриках



Расщепление энергетических уровней ядра с $I = 1/2$ в магнитном поле

Актуальность (NV⁻ вакансии)

REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 92, JANUARY–MARCH 2020

Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry

John F. Barry*

Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, USA, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, Mass Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts and Center for Brain Science, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA

Jennifer M. Schloss†

Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, USA, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, Mass Center for Brain Science, Harvard University, Cambridge, Massachusetts and Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA

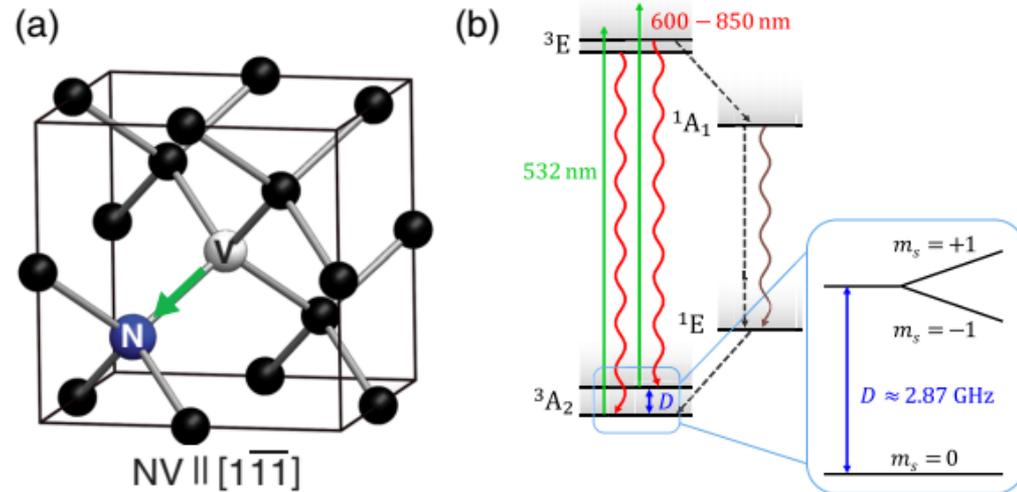
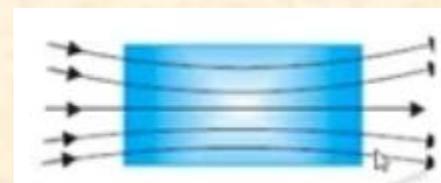
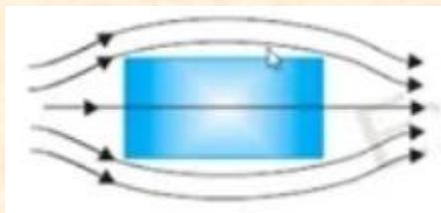
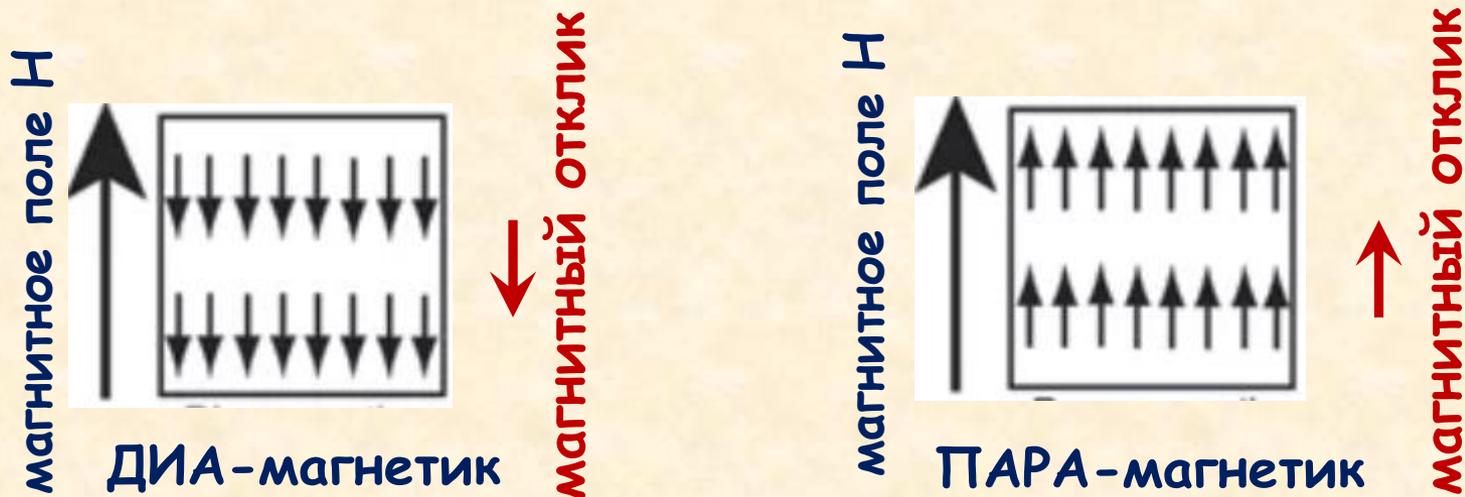


FIG. 1. Overview of the nitrogen-vacancy (NV) center quantum system. (a) Diagram of diamond lattice containing an NV center, which consists of a substitutional nitrogen adjacent to a lattice vacancy. The green arrow marks the NV symmetry axis, oriented along the $[1\bar{1}\bar{1}]$ diamond crystallographic axis for the particular NV center shown here. From [Pham, 2013](#). (b) Energy level diagram for the negatively charged NV⁻ center in diamond, with zero-field splitting D between the ground-state electronic spin levels $m_s = 0$ and $m_s = \pm 1$. The $m_s = \pm 1$ energy levels experience a Zeeman shift in the presence of a magnetic field \vec{B} , which forms the basis for NV⁻ magnetometry. Adapted from [Schloss et al., 2018](#).

Приложения:

1. Сверхчувствительный магнетомер,
2. Квантовая память,
3. Получение изображений в биологии и медицине

Магнитная восприимчивость χ : диамагнетизм и парамагнетизм



В отсутствии магнитного поля ($H = 0$)

Общее введение

5. Добавка к энергии (2ой порядок теории возмущений):

Вклад всегда со знаком минус (-)
парамагнитный вклад Ван дер Флэка

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle.$$

Вклад всегда со знаком плюс (+)
диамагнитный вклад Ланжевена
(или Лармора)

$$\chi = - \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2}$$

определение магнитной восприимчивости

Диамангнитные и парамагнитный вклады в магнитную восприимчивость

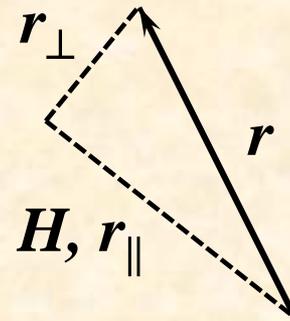
$$\chi^{tot}(\vec{n}_H) = \chi^{dia}(\vec{n}_H) + \chi^{para}(\vec{n}_H)$$

1. Диамангнитный вклад Ланжевена (или Лармора)

$$\chi^{dia} = -C_L \langle r_{\perp}^2 \rangle_c$$

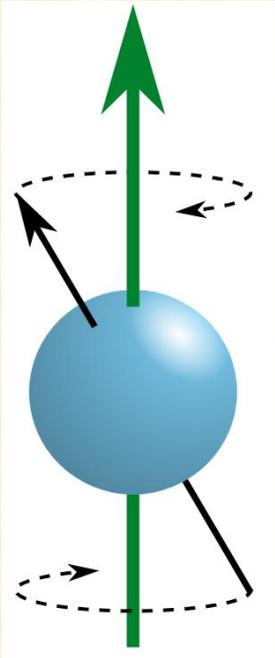
$$\langle r_{\perp}^2 \rangle = \int_{V_0} \rho(r) r_{\perp}^2 dv$$

$$C_L = e^2 / 4mc^2$$



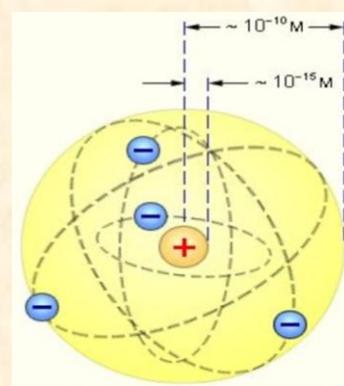
2. Парамагнитный вклад Ван дер Флэка

$$\chi^{para} = 2 \sum'_{i' \neq i} \frac{|(M_H)_{i'i}|^2}{E_{i'}^{(0)} - E_i^{(0)}}$$



Ларморовская прецессия

Поведение системы зарядов в центральном поле ядра и слабом магнитном поле H , эквивалентно поведению этой же системы зарядов, равномерно вращающейся с угловой Ларморовской частотой



$$\Omega = \frac{e}{2mc} H.$$

Ларморовская частота

Если магнитное поле H достаточно мало, Ларморовская частота будет маленькой по сравнению с частотами вращения частиц.

Тогда можно рассмотреть их средние по времени, которое мало по сравнению с Ларморовским периодом,

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = \bar{K} = \bar{m} \times H.$$

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = -\Omega \times \bar{M}.$$

вектор M (угловой момент), и магнитный момент m вращаются вокруг направления магнитного поля H , в то время как их абсолютные значения и угол с осью вращения остаются постоянными:

это и есть **Ларморовская прецессия**

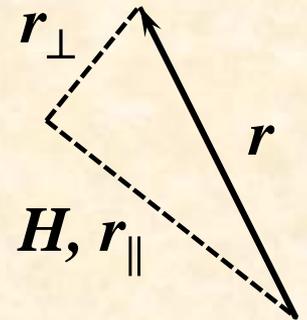
Диамангнитный Ланжевенский (Ларморовский) вклад зависит от выбора R_0 (векторного потенциала A)

$$\chi^{dia} = -C_L \langle r_{\perp}^2 \rangle_c$$

$$\langle r_{\perp}^2 \rangle = \int_{V_0} \rho(r) r_{\perp}^2 dv$$

1. Вектор-потенциал в общем виде зависит от выбора начала отчета R_0 :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times (\vec{r} - \vec{R}_0) = \frac{1}{2} r_{\perp} H \vec{e}_{\perp, H}$$



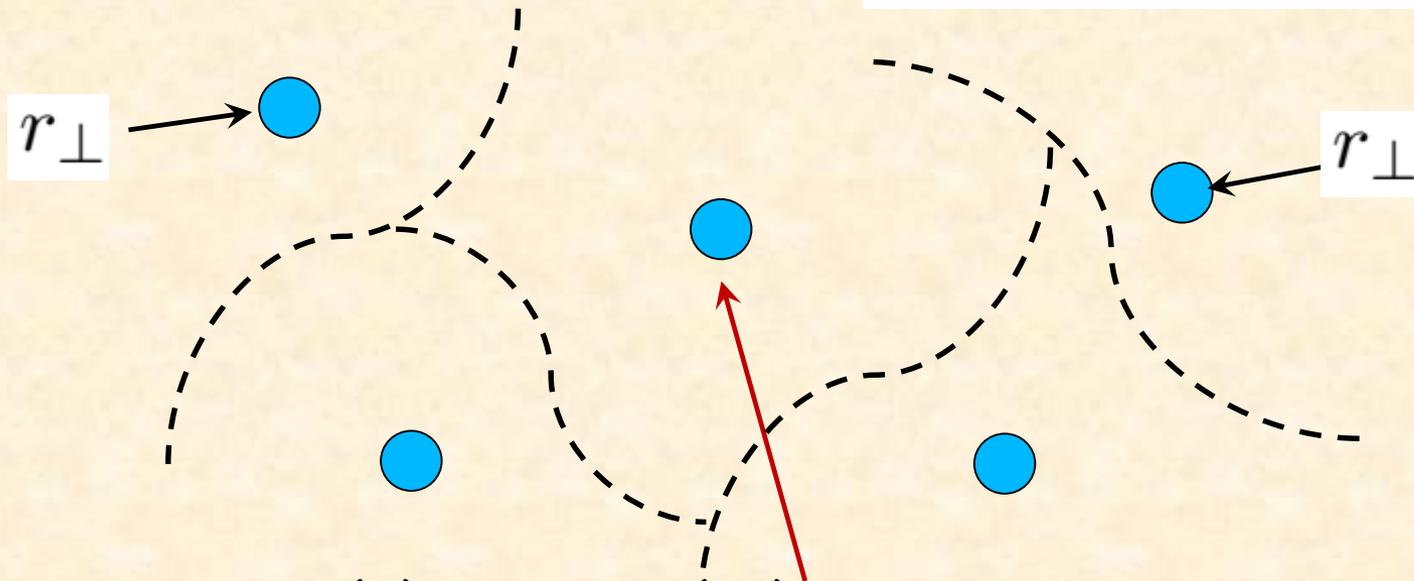
2. При трансляции R_0 на вектор R получаем изменение диамангнитного вклада:

$$\begin{aligned} \chi_{MT,R}^{dia} &= -C_L \langle (\vec{r} + \vec{R})_{\perp}^2 \rangle_c \\ &= \chi_{MT,0}^{dia} - C_L R_{\perp}^2 |Q^{MT}|. \end{aligned}$$

Трудности описания в кристалле: диамагнитный Ланжевеновский вклад зависит от выбора начала координат, R_0

$$\chi^{dia} = -C_L \langle r_{\perp}^2 \rangle_c$$

$$\langle r_{\perp}^2 \rangle = \int_{V_0} \rho(r) r_{\perp}^2 dv$$



Атом водорода (H) или гелия (He) с s-электронами - все ясно

а если есть электронное перекрывание между атомами?

зависимость от выбора
начала отчета вектор-
потенциала R_0 :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times (\vec{r} - \vec{R}_0) = \frac{1}{2} r_{\perp} H \vec{e}_{\perp, H}$$

Парамагнитный Ван Флэковский вклад тоже зависит от R_0

$$\chi^{para} = 2 \sum'_{i' \neq i} \frac{|(M_H)_{i'i}|^2}{E_{i'}^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

В магнитном моменте учитываем только орбитальный момент
(спиновый вклад в момент = 0)

$$(M_H)_{i'i} = \mu_B (L_H)_{i'i}$$

При трансляции R_0 на вектор R получаем изменение
матричного момента магнитного момента :

$$\langle M'_H \rangle = \mu_B \langle (\vec{r} + \vec{R}) \times \vec{p} \rangle = \langle M_H \rangle + \mu_B \vec{R} \times \langle \vec{p} \rangle$$

Оператор импульса: $\vec{p} \equiv -i\vec{\nabla}$

Теорема Ван Флэка: сумма вклада Ланжевена и Ван Флэка НЕ зависит от R_0

$$\chi^{tot}(\vec{n}_H) = \chi^{dia}(\vec{n}_H) + \chi^{para}(\vec{n}_H)$$

Простое и компактное доказательство данного факта:
изменение R_0 эквивалентно изменению калибровки векторного
потенциала A , которое в нашем случае представляется как

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla} f \quad \text{где} \quad f = -\vec{R}_0 \times \vec{H} \cdot \vec{r} / 2$$

Изменение волновой функции: $\Psi \rightarrow \Psi \exp(-ief(\vec{r})/\hbar c)$

Энергия во 2м порядке H постоянна: $E(H) = E_0 - \chi^{tot} H^2 / 2$

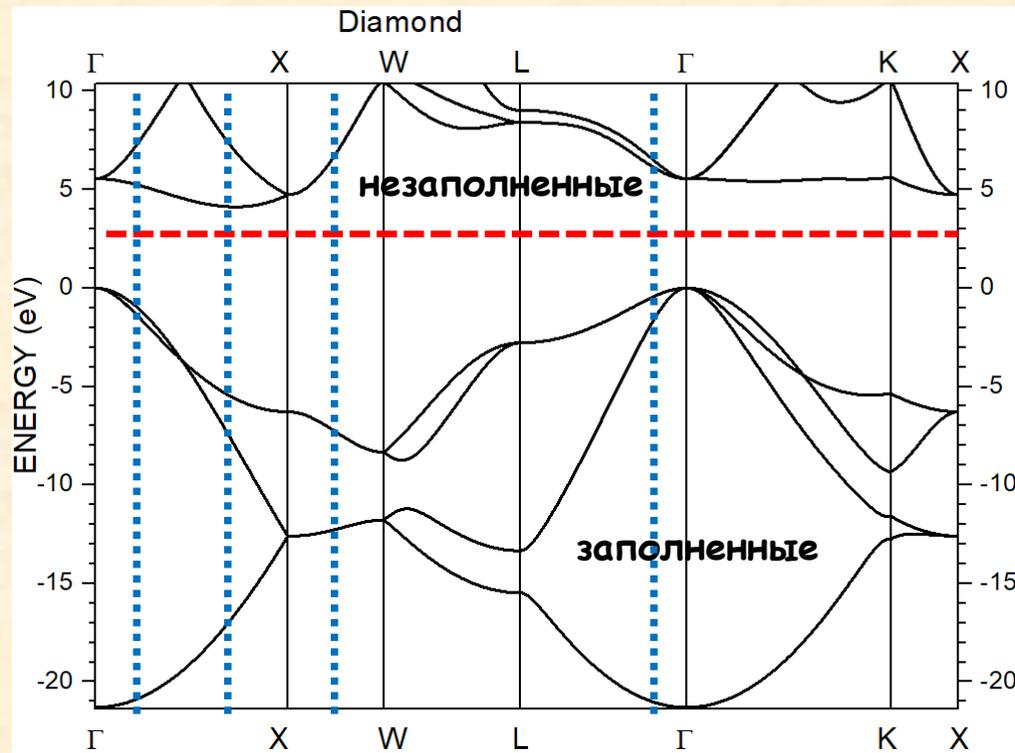
Магнитная восприимчивость остается постоянной

Парамагнитный вклад Ван Флэка для кристаллических структур

$$\chi_{VV} = 2 \sum_{\vec{k}} w(\vec{k}) \sum_a^{N_b^o} \sum_p^{N_b^{uno}} \frac{|\langle p | M_H(\vec{k}) | a \rangle|^2}{E_p(\vec{k}) - E_a(\vec{k})}.$$

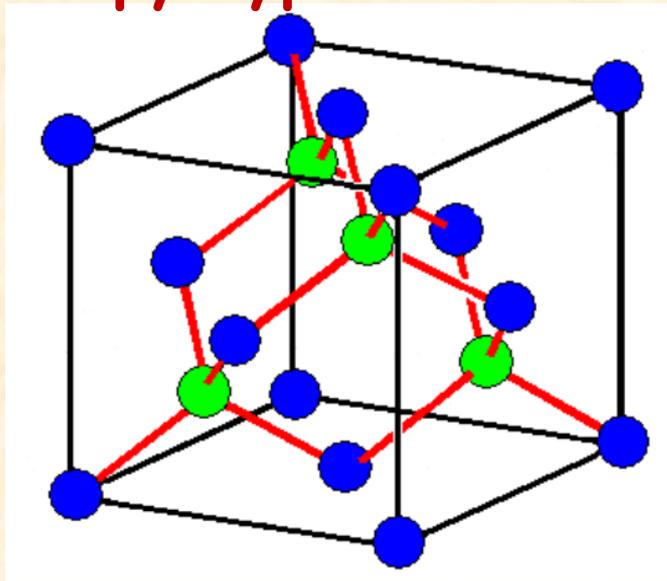
В случае алмаза

размерность
базиса (259)

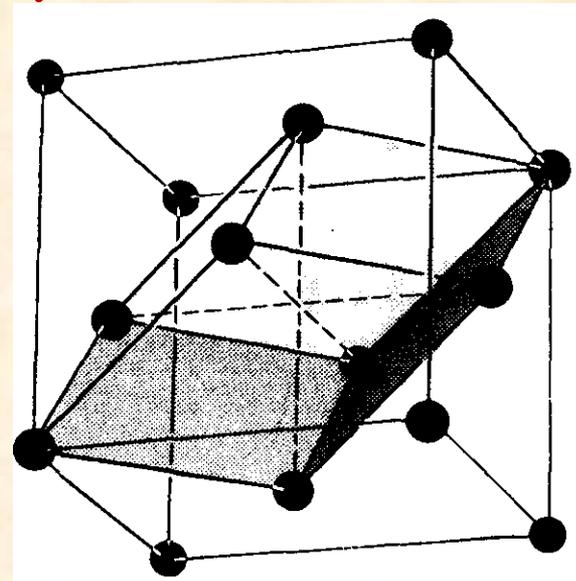


Структура и примитивная ячейка алмаза

структура алмаза



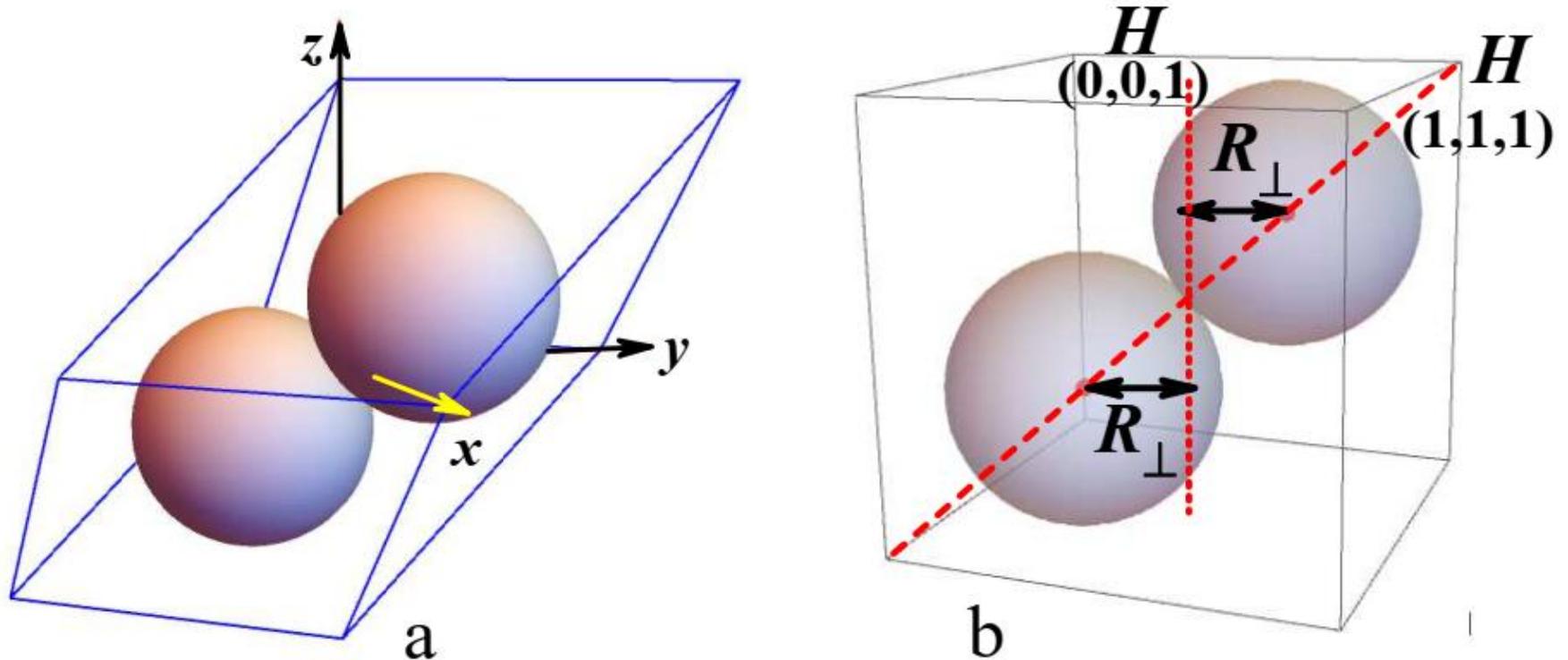
гцк решетка с эл.ячейкой



Структура алмаза - две встроенные гранецентрированных (гцк) решетки. Слева - атомы углерода этих решеток показаны голубым и зеленым цветом.

Справа - примитивная и кубическая (расширенная конвенциональная) ячейка гранецентрированной решетки. Примитивная ячейка - параллелепипед с 6 гранями в виде параллелограммов, ее объем - $\frac{1}{4}$ от кубической и имеет более низкую симметрию. В ней содержится 2 атома углерода.

Примитивная ячейка алмаза



(а) Ячейка алмаза с 2мя касающимися МТ-сферами. Начало координат $O(0,0,0)$ находится в центре ячейки, которая является центром инверсии.

(б) Положения центров МТ-сфер и 2 линии нулевого векторного потенциала для

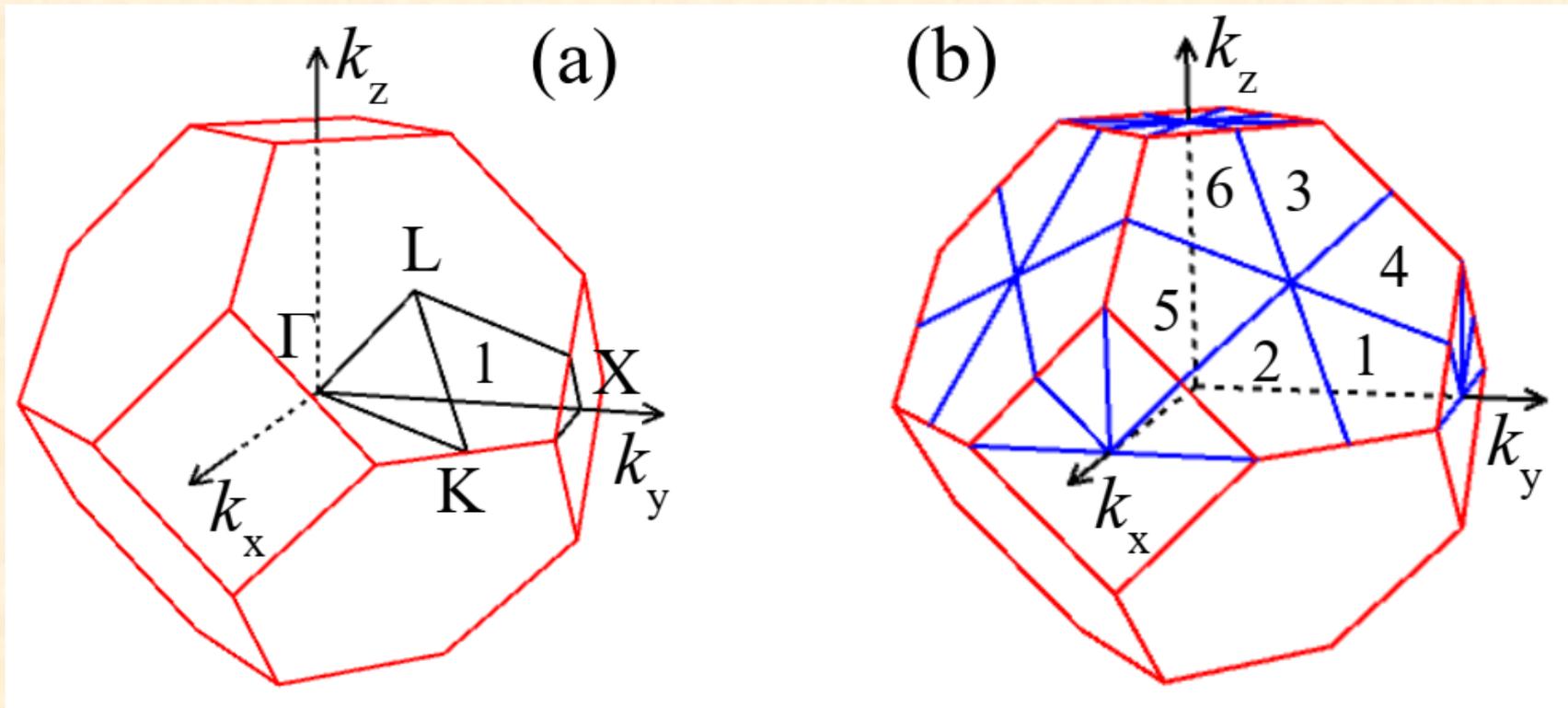
$$H \parallel (1, 1, 1) \quad \text{и} \quad H \parallel (0, 0, 1)$$

Окончательные расчетные значения магнитной восприимчивости алмаза

TABLE V. Final DFT calculations of χ^{dia} , χ^{para} , χ^{tot} (volume values, in 10^{-7}) for different lattice constants a_{latt} : (1) equilibrium LDA lattice constant a_{latt}^{LDA} ; (2) equilibrium GGA lattice constant a_{latt}^{GGA} ; (3) experimental lattice constant a_{latt}^{exp} . (*) and (**): experimental volume susceptibilities χ^{exp} , obtained from (*) density value $\chi_{\rho}^{exp} = -4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ [7]; (**) molar value $\chi_m^{exp} = -5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}$ [6].

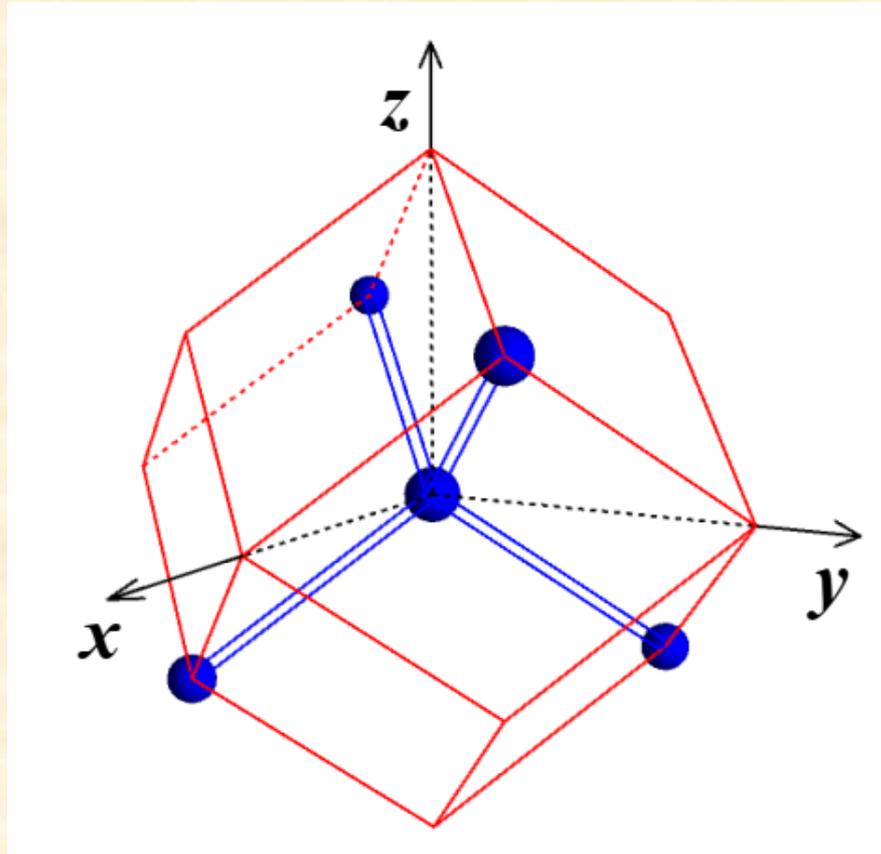
type DFT	a_{latt}	χ_{dia}	χ_{para}	χ_{tot}
LDA	3.549 ⁽¹⁾ Å	-39.940	23.219	-16.721
GGA	3.592 ⁽²⁾ Å	-39.216	22.942	-16.274
LDA	3.567 ⁽³⁾ Å	-39.662	23.136	-16.526
GGA	3.567 ⁽³⁾ Å	-39.598	23.054	-16.544
exp.* [7]				-15.82
exp.** [6]				-17.27

Увеличение неприводимой части зоны Бриллюэна



Зона Бриллюэна (ЗБ) для структуры алмаза в обратном (k) пространстве:
(a) неприводимая часть зоны Бриллюэна (1/48)
в отсутствии магнитного поля,
(b) неприводимая часть ЗБ (верхняя часть, 1/2) **в присутствии магнитного поля**, разделенная на 24 части, каждая из которых эквивалентна части 1, показанная в (a).

Полносимметричная примитивная ячейка алмаза



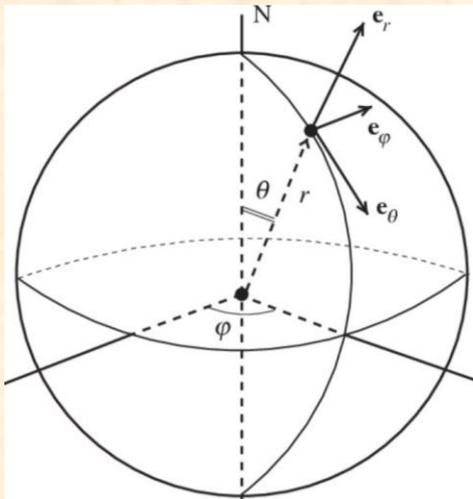
Полносимметричная (тетраэдральная) ячейка алмаза,
как примитивная ячейка Вигнера-Зейтца.
Один атом углерода находится в центре (с весом $w = 1$),
четыре оставшихся лежат в вершинах ($w = 1/4$);
вместе они представляют 2 атома углерода в ячейке алмаза.
Двойная голубые линии представляют C-C углеродные связи.

Инвариантность $\chi^{tot}(\vec{n}_H)$ по отношению к направлению \vec{n}_H магнитного поля H

Если магнитная восприимчивость зависит от направления магнитного поля H , то ее можно разложить в ряд по симметризованным сферическим функциям (гармоникам):

$$\chi^{tot}(\theta, \varphi) = \chi_0 + \chi_4 K_{L=4}(\theta, \varphi) + \chi_6 K_{L=6}(\theta, \varphi)$$

При этом анизотропные коэффициенты (4 и 6) можно найти интегрированием по полярным углам, которое мы заменяем на суммирование по специальному набору точек - **74 точечной сетке Лебедева**



$$\begin{aligned} \chi_L &= \int_{\Omega} d\Omega \chi^{tot}(\theta, \varphi) K_L(\theta, \varphi) \\ &\rightarrow \sum_i w_i \chi^{tot}(\theta_i, \varphi_i) K_L(\theta_i, \varphi_i), \end{aligned}$$

Оказалось что :

$$\chi_4 = \chi_6 = 0$$

Диамангнитный (Ланжевенровский) вклад,
 парамагнитный (Ван Флэковский) вклад,
 полная восприимчивость для некоторых
 направлений магнитного поля H

$\vec{H} \parallel$	χ , LDA			χ , GGA		
	dia	para	tot	dia	para	tot
[0, 0, 1]	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544
[0, 0, 1] _{av}	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544
[1, 1, 1]	-18.616	10.712	-7.904	-18.592	10.662	-7.930
[1, 1, -1]	-46.678	27.276	-19.402	-46.600	27.185	-19.415
[1, 1, 1] _{av}	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544
[1, 1, 0]	-29.139	16.924	-12.215	-29.095	16.858	-12.237
[1, -1, 0]	-50.186	29.348	-20.838	-50.101	29.250	-20.851
[1, 1, 0] _{av}	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544
[a ₁ , a ₁ , b ₁]	-19.968	11.510	-8.458	-19.941	11.458	-8.483
[-a ₁ , a ₁ , b ₁]	-44.519	26.003	-18.516	-44.445	25.914	-18.531
[-a ₁ , -a ₁ , b ₁]	-49.643	29.028	-20.615	-49.560	28.931	-20.629
[a ₁ , a ₁ , b ₁] _{av}	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544
[a ₂ , b ₂ , 0]	-33.268	19.361	-13.907	-33.216	19.289	-13.927
[-a ₂ , b ₂ , 0]	-46.056	26.910	-19.146	-45.980	26.819	-19.161
[a ₂ , b ₂ , 0] _{av}	-39.662	23.136	-16.526	-39.598	23.054	-16.544

Пример усреднения для [111]:

$$\chi[1, 1, 1]_{av} = (\chi[1, 1, 1] + 3\chi[1, 1, -1])/4.$$

Окончательные расчетные значения магнитной восприимчивости алмаза (не зависят от направления H)

TABLE V. Final DFT calculations of χ^{dia} , χ^{para} , χ^{tot} (volume values, in 10^{-7}) for different lattice constants a_{latt} : (1) equilibrium LDA lattice constant a_{latt}^{LDA} ; (2) equilibrium GGA lattice constant a_{latt}^{GGA} ; (3) experimental lattice constant a_{latt}^{exp} . (*) and (**): experimental volume susceptibilities χ^{exp} , obtained from (*) density value $\chi_{\rho}^{exp} = -4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ [7]; (**) molar value $\chi_m^{exp} = -5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mole}$ [6].

type DFT	a_{latt}	χ_{dia}	χ_{para}	χ_{tot}
LDA	3.549 ⁽¹⁾ Å	-39.940	23.219	-16.721
GGA	3.592 ⁽²⁾ Å	-39.216	22.942	-16.274
LDA	3.567 ⁽³⁾ Å	-39.662	23.136	-16.526
GGA	3.567 ⁽³⁾ Å	-39.598	23.054	-16.544
exp.* [7]				-15.82
exp.** [6]				-17.27

Выводы

1. Представлен новый метод для расчета **ВСЕХ** вкладов в диамагнитный (Ланжевеновский) отклик и парамагнитный (Ван Флэковский) магнитный отклик. Метод реализован для базисного набора функций ЛППТВ (плоские волны в межузельной области и атомоподобные в области МТ-сфер).
2. Особенно следует отметить **вклады от межузельной области и вклады вследствие смещения центра сфер от начала координат.**
Метод может использоваться для любых расчетов твердых тел.
3. Продемонстрирована работа метода для алмаза, проанализированы различные вклады
4. Показано, что для расчетов парамагнитного (Ван Флэковского) вклада требуется учет **УВЕЛИЧЕННОЙ** (в 24 раза) **неприводимой части зоны Бриллюэна.**
5. **Результат НЕ ЗАВИСИТ** от выбранного направления магнитного поля.
6. Расчетная величина магнитной восприимчивости очень хорошо соответствует экспериментальным данным