

УДК 537.311

©1993

ДВУХКОНФИГУРАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ХАББАРДА

Ю. П. Ирхин

Рассмотрена невырожденная модель Хаббарда с учетом различия интегралов переноса β^{ij} в разных конфигурациях ($i, j = 1, 2$). Показано, что хаббардовская щель имеет смешанный кулоновско-гибридизационный характер, чем объясняется ее сохранение в наини́зшем приближении вплоть до $Q = 0$ (Q — кулоновское взаимодействие). Зависимость $\beta^{ij}(Q)$ является важным фактором в эффекте перехода металл-диэлектрик. Обсуждается проблема несохранения числа состояний в высших приближениях теории. Вычислена парамагнитная восприимчивость в зависимости от Q для случая $\beta^{ij} = \beta$.

1. Модель Хаббарда даже в своем простейшем варианте для s -электронов содержит еще несколько нерешенных проблем. К важнейшим из них относятся: 1) существование щели, 2) сохранение числа состояний, 3) возможность ферромагнетизма. В настоящей работе мы затронем первые два вопроса и рассмотрим их в рамках более общей трактовки модели Хаббарда, учитывающей изменение не только спектра под влиянием кулоновского взаимодействия, но и волновых функций, соответствующих двум различным конфигурациям.

Вопрос о щели, которая в простейших приближениях сохраняется вплоть до $Q = 0$ (что противоречит наглядным представлениям), обсуждался самим Хаббардом [1]. После учета корреляционных поправок от рассеяния и резонансного уширения ему удалось получить захлопывание щели для «полукруговой» плотности состояний при значении $Q/\beta < \sqrt{3/2}$ (β — интеграл переноса). Аналогичные результаты были получены и другими авторами [2,3]. При этом в работе [3] было исследовано нарушение сохранения числа состояний, возникающее в некоторых приближениях теории при учете членов высших порядков. Такое нарушение указывает на существенную неточность использованных приближений и может сделать ненадежными, в частности, результаты, связанные с захлопыванием щели и переходом металл-диэлектрик. Сам Хаббард в работе [1] в качестве важной проблемы отметил получающееся у него неравенство единице чисел состояний на атом в каждой из подполос при числе электронов $n = 1$. Однако в конкретном расчете плотности состояний (см. рис. 5 в [1]) отклонения от единицы, по-видимому, не наблюдаются. В данной работе указанные вопросы рассматриваются с точки зрения предлагаемой двухконфигурационной модели.

2. Рассмотрим переход от одноэлектронного представления гамильтониана Хаббарда

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu\nu'\sigma} \beta_{\nu\nu'} a_{\nu\sigma}^+ a_{\nu'\sigma} + \frac{1}{2} Q \sum_{\nu\sigma} n_{\nu\sigma} \nu_{\nu-\sigma}, \quad (1)$$

(ν — номер узла, $\sigma = \pm 1/2$ — проекция спина, $\beta_{\nu\nu'}$ — интеграл переноса) к представлению X -операторов переходов между конфигурациями $0, \sigma, 2$, используя точные соотношения [4,5]

$$\begin{aligned} a_{\nu\sigma}^+ &= (-1)^{1/2-\sigma} X_{\nu}(2, -\sigma) + X_{\nu}(\sigma, 0), \\ a_{\nu\sigma} &= (-1)^{1/2-\sigma} X_{\nu}(-\sigma, 2) + X_{\nu}(0, \sigma). \end{aligned} \quad (2)$$

В результате получаем (см. Приложение)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{\nu\sigma} \left\{ \varepsilon_{\nu\sigma}^{(1)} X_{\nu}(\sigma, \sigma) + \varepsilon_{\nu\sigma}^{(2)} X_{\nu}(2, 2) \right\} + \sum_{\nu\nu'\sigma} \left\{ \beta_{\nu\nu'}^{11} X_{\nu}(\sigma, 0) X_{\nu'}(0, \sigma) + \right. \\ \left. + \beta_{\nu\nu'}^{22} X_{\nu}(2, -\sigma) X_{\nu'}(-\sigma, 2) + (-1)^{1/2-\sigma} [\beta_{\nu\nu'}^{21} X_{\nu}(2, -\sigma) X_{\nu'}(0, \sigma) + \text{э.с.}] \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь $\varepsilon_{\nu\sigma}^{(1)}$ и $\varepsilon_{\nu\sigma}^{(2)}$ — диагональные энергии электронов в конфигурациях с одним и двумя электронами соответственно (причем без учета изменения волновых функций $\varepsilon_{\nu\sigma}^{(2)} = \varepsilon_{\nu\sigma}^{(1)} + Q$), а $\beta_{\nu\nu'}^{ij}$ — матричные элементы перехода электрона между состояниями $i, j = 1, 2$ у узлов ν и ν' . Если все $\beta^{ij} = \beta$, то гамильтониан (3) тождественно равен (1). Однако если мы хотим учесть различие волновых функций в конфигурациях s^1 и s^2 , т. е. действительно перейти к двухконфигурационному приближению, то необходимо сохранить индексы i и j у β^{ij} . В новом представлении кулоновская энергия диагональна, но зато член переноса приобрел более сложный вид, учитывающий различие в переносе одиночных электронов по пустым узлам и доек по одиночным узлам. Кроме того, в (3) появились члены рождения и уничтожения доек и дырок (последние два слагаемых), которые могут быть интерпретированы так же, как гибридизация двух конфигураций в периодическом потенциале решетки.

Для вычисления β^{ij} необходимо провести расчет новых волновых функций с учетом кулоновского взаимодействия Q , что представляет достаточно сложную задачу. Однако нетрудно высказать некоторые качественные соображения. Во-первых, при $Q = 0$ все $\beta^{ij} = \beta$. При $Q \neq 0$ зависимость $\beta^{ij}(Q)$ будет в основном определяться изменением экранирования ионов решетки электронами. Вводя экранированный потенциал $V_i(r) = -Z_i^* e/r$, где $Z_i^* = Z - \sigma_i(Q)$ (Z — заряд ядра, $\sigma_i(Q)$ — постоянная экранирования для верхней и нижней ($i = 1, 2$) хаббардовских подзон), легко провести оценку зависимости $\beta^{ij}(Q)$, используя, например, водородоподобные радиальные атомные функции $\psi_i(r) \sim \exp(-Z_i^* r/n_0 a_0)$.

Во-первых, с ростом Q верхняя подполоса движется вверх и средний радиус атомных орбит растет, что ведет к увеличению экранирования

$\sigma_2(Q)$ и уменьшению Z_2^* . При этом из-за экспоненциального характера волновых функций эта зависимость может быть очень резкой, что приведет к быстрому увеличению $\beta^{22}(Q)$ с ростом Q . Для нижней подполосы следует ожидать более слабой зависимости $\sigma_1(Q)$, так как энергетически она смещается слабо и экранирование будет в основном изменяться за счет уменьшения числа двоек с ростом Q . В соответствии с этим величина $\beta^{12}(Q)$ будет расти с Q слабее, чем $\beta^{22}(Q)$, а $\beta^{11}(Q)$ будет меняться еще слабее. Эта картина вполне соответствует обычным физическим представлениям об увеличении коллективизации электронов с возрастанием их энергии.

Изложенные выше элементарные рассуждения сильно изменяют весь подход к проблеме перехода металл-изолятор и к вопросу существования щели в модели Хаббарда. Вместо обычно рассматриваемого параметра Q/β , определяющего условие существования щели, появляется параметр типа $Q/(\beta^{11}(Q) + \beta^{22}(Q))$. Кроме того, появляется второй параметр — гибридизация $\beta^{12}(Q)$, — существенно влияющий на весь эффект.

Как отмечалось самим Хаббардом [1], полученный им фазовый переход имеет весьма размытый характер, так как величина щели вблизи критической точки определяется зависимостью

$$\Delta \sim [(\beta/Q)_{\text{крит}} - (\beta/Q)]^{3/2}, \quad (4)$$

что противоречит предсказанию Мотта о резком характере перехода. Резкая зависимость $\beta^{ij}(Q)$ может устранить это противоречие.

Подводя итог данному общему анализу, отметим, что обычный вариант модели Хаббарда содержит внутреннее противоречие: равенство $\beta^{11} = \beta^{22} = |\beta^{12}| = \beta$ физически оправдано лишь при $Q \rightarrow 0$, в то время как расщепление на разных узлах соответствует большим значениям $Q > \beta$.

3. Возвратимся теперь снова к рассмотрению гамильтониана (3). Для получения спектра и плотности состояний введем двухвременные функции Грина

$$G_{\nu\nu'}(i, j | i', j') = \langle\langle X_\nu(i, j) | X_{\nu'}(i', j') \rangle\rangle. \quad (5)$$

Записывая уравнения для функций (5), а затем для функций Грина более высокого порядка и проводя расщепление на разных узлах на втором этапе [4,5], получим замкнутую систему уравнений, определяющую спектр квазичастиц в двух конфигурациях s^1 (одиночные электроны) и s^2 (электроны в двойках)

$$E_{1,2}^\sigma(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_\sigma^{(1)} + \varphi_{0\sigma} \beta^{11}(\mathbf{k}) + \varepsilon_\sigma^{(2)} + \varphi_{-\sigma 2} \beta^{22}(\mathbf{k}) \pm \left[\left(\varepsilon_\sigma^{(1)} + \varphi_{0\sigma} \beta^{11}(\mathbf{k}) - \varepsilon_\sigma^{(2)} - \varphi_{-\sigma 2} \beta^{22}(\mathbf{k}) \right)^2 + 4\varphi_{0\sigma} \varphi_{-\sigma 2} |\beta^{12}(\mathbf{k})|^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_\sigma^{(i)}$ и $\beta^{ij}(\mathbf{k})$ — компоненты Фурье величин $\varepsilon_{\nu\sigma}^{(i)}$ и $\beta_{\nu\nu'}^{ij}$; $\varphi_{0\sigma} = \bar{X}_0 + \bar{X}_\sigma$, $\varphi_{-\sigma 2} = \bar{X}_2 + \bar{X}_{-\sigma}$ — комбинации средних чисел заполнения.

Спектр (6) соответствует простейшему расщеплению первой работы Хаббарда [6] и не учитывает поправок, получающихся в следующем порядке, от рассеяния и резонансного уширения, приводящих к появлению

неаналитичности функций Грина (разрезы на действительной оси) и размытию плотности состояний. В нашем представлении X -операторов это соответствует пренебрежению функциями Грина типа

$$G^{(3)} \left(\nu_1 2\sigma, \nu_0 \sigma, \nu_1' \sigma 2 \mid \nu' \sigma' 0 \right), \quad (7)$$

учет которых также приводит к появлению разрезов на действительной оси.

Однако в отличие от результатов работ Хаббарда [1,6] и работы [3] в нашем случае нет нарушения закона сохранения числа состояний. В частности, при числе электронов на атом $n = 1$ емкость каждой из подполос строго равна 1, а полная емкость равна 2 для всех n .

Из (6) видно, что при $\beta^{12} = 0$ спектр распадается на две независимых ветви

$$\begin{aligned} E_1^\sigma(\mathbf{k}) &= \varepsilon^{(1)} + \varphi_{0\sigma} \beta^{11}(\mathbf{k}), \\ E_2^\sigma(\mathbf{k}) &= \varepsilon^{(2)} + \varphi_{-\sigma 2} \beta^{22}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (8)$$

щель между которыми

$$\Delta = E_2^{\min}(\mathbf{k}) - E_1^{\max}(\mathbf{k}) \sim Q - \beta_{\min}^{22} - \beta_{\max}^{11} \quad (9)$$

исчезает при $Q \lesssim \beta_{\min}^{22}(\mathbf{k}) + \beta_{\max}^{11}(\mathbf{k})$ в соответствии с наглядными представлениями. В (9) через β_{\min}^{ij} и β_{\max}^{ij} обозначены минимальное и максимальное значения величин $\varphi \beta^{ij}(\mathbf{k})$, соответствующих полуширинам подполос 1 и 2. Однако при $\beta^{12}(\mathbf{k}) \neq 0$ такого простого условия исчезновения щели нет, поскольку она теперь определяется не только Q , но и гибридизацией β^{12} .

Обычная форма гамильтониана Хаббарда (1) соответствует условию $\beta^{ij} = \beta \neq 0$, откуда следует, что щель в этом случае вовсе не должна обращаться в нуль; при $Q < 2\beta$ из-за наличия гибридизации $\beta^{12} = \beta$. Действительно, из (6) тогда имеем

$$\Delta = -2\beta + \sqrt{Q^2 + 4\beta^2}. \quad (10)$$

Формула (10) в целях упрощения записи получена для $n = 1$. Мы видим, что щель теперь имеет смешанный кулоновско-гибридизационный характер и отлична от нуля при всех $Q > 0$, хотя при малых $Q \ll \beta$ имеет малую величину $\sim Q^2/\beta$. Именно такой результат и получается в реальных расчетах с гамильтонианом (1) при расцеплении типа первой работы Хаббарда. И это является естественным физическим результатом, не требующим (как это часто считается в литературе) обязательного исправления. Учет следующих поправок может, конечно, привести к захлопыванию щели при $Q < \beta$ за счет размытия плотности состояний. Однако последнее есть самостоятельный физический эффект.

Таким образом, мы показали, что естественное физическое условие обращения щели в нуль при $Q < \beta_{\min}^{22} + \beta_{\max}^{11}$ выполняется в отсутствие гибридизации. Наоборот, гибридизация β^{12} сохраняет щель вплоть до $Q = 0$, так как щель имеет комбинированный кулоновско-гибридизационный характер в соответствии с (10). При этом характер фазового перехода металл-диэлектрик существенно зависит от вида

функций $\beta^{ij}(Q)$. В частности, правдоподобен следующий вариант. При малых $Q \ll \beta^{11} + \beta^{22}$ и $Q \ll |\beta^{12}|$ существующая в низшем приближении гибридизационная щель $\Delta \sim |\beta^{12}|$ в действительности захлопнута из-за размытия и деформации спектра в высших приближениях, так что система находится в металлической фазе. Если далее рост Q опережает в некотором интервале его изменения рост $\beta^{12}(Q)$ и $\beta^{22}(Q)$ (при β^{11} , слабо зависящем от Q), то может произойти переход в диэлектрическую фазу, если размытие не будет сильно расти с Q . Затем, однако, должен наступить период быстрого экспоненциального роста β^{22} и β^{12} с Q , что может привести снова к переходу в металлическое состояние. При этом характер фазового перехода будет определяться функциями $\beta^{ij}(Q)$, имеющими весьма резкую зависимость в некотором интервале Q .

4. Перейдем теперь к рассмотрению проблемы сохранения числа состояний в модели Хаббарда. Помимо замечаний, сделанных в начале статьи относительно работ [1,6] и [3], отметим еще следующее. Несохранение объема Ферми наблюдалось в работе [7], авторы которой связывают его с нарушением теоремы Латтинжера в системах с сильным взаимодействием. Однако в [3] несохранение числа состояний получается лишь в некоторых вариантах различных приближений, в частности при использовании методики самосогласования, приводящей к возникновению неаналитичности типа разреза вдоль мнимой оси. Представляет интерес дальнейшее исследование связи аналитических свойств функции Грина в различных приближениях с сохранением числа состояний квазичастиц.

В этом разделе мы покажем в общем виде, что по крайней мере в приближении работы Хаббард I сохранение числа состояний всегда имеет место при условии нормировки вероятности всех состояний квазичастиц на единицу. В целях простоты изложения будет рассмотрен случай $\beta^{ij} = \beta$.

Вычисляя функции Грина, соответствующие спектру (6), легко получить следующие формулы для плотности состояний единиц и двоек ($i = 1, 2$):

$$g_{\sigma}^{(i)}(E) = \Phi_i(E)g_0(E'),$$

$$\Phi_1(E) = \frac{(E - Q)^2}{(E - \varphi_{0\sigma}Q)^2} \varphi_{0\sigma}^2, \quad \Phi_2(E) = \varphi_{-\sigma}^2 \frac{E^2}{(E - \varphi_{0\sigma}Q)^2}, \quad (11)$$

$$E' = \frac{E(E - Q)}{E - \varphi_{0\sigma}Q}, \quad (12)$$

где $g_0(E')$ есть исходная плотность состояний до учета кулоновского взаимодействия.

Из (11) и (12) видно, что если $g_0(E')$ задана в интервале $[a, b]$, то новые плотности $g_{\sigma}^{(i)}(E)$ определены в интервалах $[a^{\pm}, b^{\pm}]$, границы которых находятся из уравнения (12), имеющего два решения $E = E^{\pm}$ (верхняя и нижняя подзоны).

Теперь можно прямым образом показать, что для любых функций $g_0(E')$ полное число состояний N есть

$$N = \sum_{\sigma, i=1,2} N_{i\sigma} = \sum_{\sigma, i} \left[\int_{a^-}^{b^-} g_{\sigma}^{(i)}(E) dE + \int_{a^+}^{b^+} g_{\sigma}^{(i)}(E) dE \right] = 2 \quad (13)$$

при условии, что

$$\varphi_{0\sigma} + \varphi_{-\sigma 2} = 1. \quad (14)$$

Это и решает поставленную задачу. Условие (14) физически соответствует тому, что полная вероятность нахождения квазичастицы в каком-либо состоянии есть единица. Следует подчеркнуть важность учета нормировки типа (14). Ранее это отмечалось в работе [8].

При доказательстве (13) удобно перейти к переменной E' под знаком интегралов ($dE \rightarrow (dE/dE')dE'$). Тогда

$$\begin{aligned} N_{i\sigma} &= \int_{a^-}^{b^-} g_{\sigma}^{(i)}(E) dE + \int_{a^+}^{b^+} g_{\sigma}^{(i)}(E) dE = \\ &= \int_a^b g_0(E') \left[\frac{dE^-}{dE'} \Phi_i^-(E') + \frac{dE^+}{dE'} \Phi_i^+(E') \right] dE' = \begin{cases} \varphi_{0\sigma}, & (i = 1), \\ \varphi_{-\sigma 2}, & (i = 2), \end{cases} \\ &\Phi_i^{\pm}(E') = \Phi_i(E = E^{\pm}(E')), \end{aligned} \quad (15)$$

откуда видно, что полное число состояний для s -электронов разбивается между квазичастицами $N_{1\sigma}$ и $N_{2\sigma}$ пропорционально множителям $\varphi_{0\sigma}$ и $\varphi_{-\sigma 2}$, которые сами, вообще говоря, зависят от Q . Такое разбиение связано, возможно, с чем-то аналогичным эффекту «исключенного объема», когда электроны не могут при своем движении попасть в узлы, занятые двойками. Заметим, что и $N_{1\sigma}$ и $N_{2\sigma}$ существуют в обеих подполосах, что связано с гибридизацией этих подполос. Именно для этих величин выполняется правило сумм. Напротив, для чисел состояний в каждой из подполос, вычисляемых по формулам

$$N^{\pm} = \sum_{\sigma} \int_{a^{\pm}}^{b^{\pm}} \left[g_{\sigma}^{(1)}(E) + g_{\sigma}^{(2)}(E) \right] dE, \quad (16)$$

какие-либо простые соотношения отсутствуют. Таким образом, при наличии гибридизации сохраняются в смысле соотношения (15) числа состояний квазичастиц в обеих подполосах, а не в каждой подполосе отдельно. Только лишь в частном случае $n = 1$ величина (16) равна единице для N^{\pm} . Это, однако, по-прежнему расходится с замечанием Хаббарда [1,6], который указывает, что в его расчете при $n = 1$ лишь $N^+ + N^- = 2$, а сами $N^{\pm} \neq 1$. Причина такого результата в [1,6] остается неясной.

В заключение этого раздела сделаем еще несколько замечаний. Выше уже указывалось, что учет вышших поправок в функциях Грина приводит к появлению разрывов и различных типов неаналитичности. При этом добавки к собственно-энергетической части являются, вообще говоря, комплексными, причем их мнимая часть соответствует затуханию квазичастиц, а действительная — энергетическому сдвигу. При правильном учете обоих факторов число состояний должно строго сохраняться. Однако в результате приближений может легко произойти раскомпенсация поправок типа размытия и сдвига в данном порядке теории, что и приведет к нарушению сохранения полного числа состояний. Была бы интересной проверка конкретных расчетов, имеющихся в литературе, в этом отношении, и в частности проверка выполнения соотношений Крамерса-Кронига. Пока этого не сделано, вряд ли можно считать надежными литературные данные по величине и зависимости хаббардовской щели от Q вблизи перехода металл-диэлектрик, т. е. в области малых Q .

5. Формулы (11) могут быть использованы для записи уравнений для чисел заполнения $X_{i\sigma}$ и химпотенциала ζ , причем после добавления условия (14) получается полная замкнутая система уравнений

$$X_{i\sigma} = \int g_{\sigma}^{(i)}(E)f(E)dE, \quad i = 1, 2 \quad (17)$$

$$X_0 + \sum_{\sigma} X_{1\sigma} + X_2 = 1, \quad \sum_{\sigma} X_{1\sigma} + 2X_2 = n. \quad (18)$$

Заметим, что интегралы (17) в отличие от (13) не могут быть сведены к одному $\int_a^b g_{\sigma}(E')dE' = 1$ ввиду того, что после замены $E = E^-(E')$ и $E = E^+(E')$ функции Ферми $f(E^-)$ и $f(E^+)$ оказываются различными в интервалах $[a^-, b^-]$, $[a^+, b^+]$.

Для более конкретного анализа можно задать функцию $g_0(E')$. В простейшем случае прямоугольной плотности $g_0 = 1/2\beta = \text{const}$ в интервале $[a, b]$ интегралы от g_{σ}^{\pm} при $T = 0$ берутся аналитически и мы получаем для чисел частиц в верхней X_i^+ и нижней X_i^- подполосах следующие формулы:

$$X_{1\sigma}^{\pm} = \frac{\varphi_{0\sigma}^2}{2\beta} \left(z^{\pm} - 2Q\varphi_{-\sigma 2} \ln \frac{z_{0\sigma}^{\pm}}{A_{0\sigma}^{\pm}} + \varphi_{-\sigma 2}^2 Q^2 \frac{z^{\pm}}{z_{0\sigma}^{\pm} A_{0\sigma}^{\pm}} \right),$$

$$X_{2\sigma}^{\pm} = \frac{\varphi_{-\sigma 2}^2}{2\beta} \left(z^{\pm} + 2Q\varphi_{0\sigma} \ln \frac{z_{0\sigma}^{\pm}}{A_{0\sigma}^{\pm}} + \varphi_{0\sigma}^2 Q^2 \frac{z^{\pm}}{z_{0\sigma}^{\pm} A_{0\sigma}^{\pm}} \right), \quad (19)$$

где

$$z^{\pm} = \zeta - a^{\pm}, \quad z_{0\sigma}^{\pm} = \zeta - Q\varphi_{0\sigma}, \quad A_{0\sigma}^{\pm} = a^{\pm} - Q\varphi_{0\sigma}. \quad (20)$$

В общем случае решение системы (18), (19) может быть проведено в двух вариантах. В первом из них входящие в правые части (19) комбинации средних чисел заполнения $\varphi_{0\sigma}$ и $\varphi_{-\sigma 2}$ считаются известными и равными их средним значениям по нулевому гамильтониану

$$\varphi_{0\sigma} = \bar{X}_0 + \bar{X}_{\sigma} = \overline{(1 - n_{\sigma})(1 - n_{-\sigma})} + \overline{n_{\sigma}(1 - n_{-\sigma})} = 1 - n_{-\sigma},$$

$$\varphi_{-\sigma 2} = \bar{X}_2 + \bar{X}_{-\sigma} = \overline{n_\sigma n_{-\sigma}} + \overline{n_{-\sigma}(1 - n_\sigma)} = n_{-\sigma}. \quad (21)$$

Если исходное состояние электронной системы до учета Q было парамагнитным $n_\sigma = n_{-\sigma}$, то

$$\varphi_{0\sigma} = \varphi_0 = \frac{1}{2}(2 - n), \quad \varphi_{-\sigma 2} = \varphi_2 = \frac{n}{2} \quad (22)$$

и из (19) видно, что учет Q не может привести к появлению ферромагнетизма, так как правые части в (19) не зависят от σ (значение ζ в этом случае также не зависит от σ), т. е.

$$X_{1\sigma}^\pm = X_{1-\sigma}^\pm, \quad X_{2\sigma}^\pm = X_{2-\sigma}^\pm. \quad (23)$$

Если система находится во внешнем магнитном поле H , так что при $Q = 0$ имеет место парамагнетизм Паули

$$m = \mu_B(n_\sigma - n_{-\sigma}), \quad \chi_P = \frac{dm}{dH} = \mu_B^2 g(\zeta'), \quad (24)$$

то при $Q > 0$ можно найти отношение «усиленной» парамагнитной восприимчивости к восприимчивости Паули

$$\chi^\pm = \frac{\mu_B (X_{1\sigma}^\pm - X_{1-\sigma}^\pm)}{2\sigma m}, \quad (25)$$

где знаки \pm следует брать для ζ , лежащего в верхней или нижней подполосе соответственно. Сохраняя только линейные члены в разложении по m в (19) и считая, что ζ не содержит таковых (это справедливо для прямоугольной плотности $g_0(E')$), получаем для нижней подполосы при $T = 0$ (χ — безразмерно в соответствии с (25), остальные энергетические параметры в единицах $\beta = 1$, т. е. тоже безразмерны)

$$\chi^- = \frac{1}{2} \left\{ n(2-n)\zeta^- - 2\varphi_0^2\alpha - 2\varphi_0^2\varphi_2 nQ^2 \frac{\zeta^-}{z_0^- A_0^-} + \frac{2Q\alpha\varphi_2}{A_0^-} - 2n(2-n)\varphi_2 Q \ln \frac{z_0^-}{A_0^-} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}\varphi_2^2 Q^2 \left[\frac{2\varphi_0(n\zeta^- - \alpha\varphi_0)}{z_0^- A_0^-} + \varphi_0^2 \zeta^- \frac{QnA_0^- + (Qn - 2\alpha)z_0^-}{z_0^{-2} A_0^{-2}} \right] \right\}, \quad (26)$$

где использованы разложения

$$a_\sigma^- = a_0^- + 2\sigma\alpha m, \quad n_\sigma = \frac{n}{2}(1 + 2\sigma m),$$

$$\alpha = -\frac{nQ}{2\sqrt{(Q-1)^2 + 4\varphi_0 Q}}, \quad (27)$$

а через величины ζ^- , z_0^- и A_0^- обозначены значения параметров (20) при $m = 0$. Атомный предел χ рассмотрен в [9].

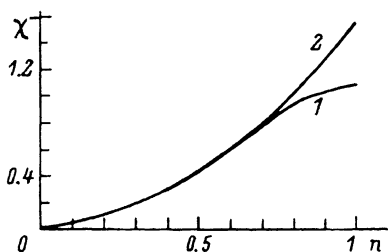


Рис. 1. Зависимость относительной восприимчивости χ^- от числа электронов n в нижней подполосе для разных значений кулоновского взаимодействия Q .

1 — $Q = 1$, 2 — 5.

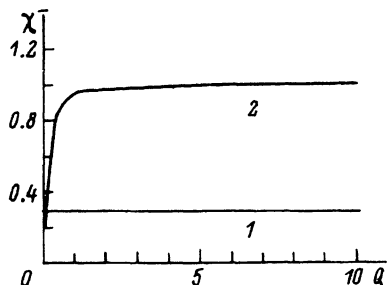


Рис. 2. Зависимость $\chi^-(Q)$ в нижней подполосе для $n = 0.4$ (1) и 0.8 (2).

Формула (25) содержит только восприимчивость одиночных электронов, описываемых операторами $X_{1\sigma}$. При этом предельное значение χ^- при $Q \rightarrow 0$ есть

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \chi^- = \frac{n(2-n)}{2} (\zeta - a_0^-), \quad (28)$$

что не совпадает (из-за появления добавочного множителя $n(2-n)/2$) со значением паулиевской восприимчивости. Отсутствие предельного перехода связано с тем, что при выводе (26) использовалось разложение по внешнему магнитному полю, предполагаемому меньшим всех остальных параметров. При $Q \rightarrow 0$ это становится несправедливым, так как в этом случае двойки будут распадаться под влиянием внешнего поля, что не учитывается в расчетах. При этом вклад двоек аналогично формуле (15) будет $\sim \varphi_{-\sigma 2} \sim n^2/2$, что вместе с (26) компенсирует добавочный фактор, имеющийся во вкладе единиц. Для получения правильного предела необходимо сначала устремить $Q \rightarrow 0$, а затем производить линейное разложение по H .

Однако при больших Q вклад двоек в χ^- исчезает и мы видим из (26), что «усиленная» хаббардовская восприимчивость имеет существенно другую зависимость от n (т. е. от заполнения зоны), чем обычная восприимчивость Паули.

Графики $\chi^-(n)$ и $\chi^-(Q)$, соответствующие (26), приведены на рис. 1 и 2. Для ζ использовано парамагнитное значение. Из этих рисунков видно, что «усиленная» восприимчивость может быть как меньше, так и больше исходной паулиевской восприимчивости. Помимо изменения числа двоек n и Q на эффект «усиления» влияет также изменение формы подполос с разными σ и чисел состояний в них, которые существенно зависят от n и Q и становятся различными для разных σ .

Вторым вариантом решения (18), (19) является самосогласование. Будем считать, что значения $\bar{X}_{i\sigma}$, входящие в $\varphi_{0\sigma}$ и $\varphi_{-\sigma 2}$, определяются не как средние по нулевому гамильтониану, а совпадают с истинными значениями искоемых $X_{i\sigma}$, стоящих слева в (19). Это возможно лишь для ферромагнитного случая (или для парамагнетика во внешнем поле), по-

скольку, как было указано выше, в отсутствие намагниченности

$$\varphi_{0\sigma} \equiv \varphi_{0-\sigma} = \frac{1}{2}(2-n), \quad \varphi_{-\sigma 2} \equiv \varphi_{\sigma 2} = n/2$$

строго определены и не зависят от Q . Ввиду сложности решение может быть получено только в численном виде. При этом прежде всего необходимо исследовать возможность существования ферромагнитных решений. Эти вопросы будут рассматриваться нами позднее.

Автор благодарен Е.В.Розенфельду и А.А.Сивенцеву за обсуждение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразование гамильтониана (1) в (3) требует некоторых пояснений.

Следует заметить, что при $\beta^{ij} \neq \beta$ гамильтониан (3) соответствует новому базису волновых функций многоэлектронного (МЭ) (в нашем случае двухэлектронного) типа, что в принципе дает возможность учета кулоновского взаимодействия, включающего в себя корреляцию, уже в нулевом приближении.

Действительно, согласно теории атомных спектров для двух электронов, имеем

$$\psi_{\Gamma}(r_1, r_2) = \sum_{\gamma_1, \gamma_2} C_{\gamma_1, \gamma_2}^{\Gamma} \psi_{\gamma_1, \gamma_2}(r_1, r_2), \quad (\text{П.1})$$

где γ_1, γ_2 — наборы одноэлектронных (ОЭ) квантовых чисел (например, n, s, l, m_s, m_l), а Γ содержит МЭ квантовые числа (например, n, S, L, M_s, M_L). Коэффициенты $C_{\gamma_1, \gamma_2}^{\Gamma}$ связаны с коэффициентами Клебша–Гордана, а функция $\psi_{\gamma_1, \gamma_2}(r_1, r_2)$ может быть в простейшем случае записана в виде детерминанта Слетера из ОЭ функций $\psi_{\gamma_1}(r_1), \psi_{\gamma_2}(r_2)$. Другим вариантом представления функции $\psi_{\gamma_1, \gamma_2}(r_1, r_2)$ является использование существенно двухэлектронных функций, которые уже не могут быть записаны в виде произведения ОЭ функций, что соответствует учету корреляций. Для двух электронов в качестве таких функций могут быть взяты известные в литературе функции для атома гелия, явно зависящие от расстояния $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ [10].

В ОЭ гамильтониане Хаббарда (1) еще нет различия между функциями одиночных узлов и доек. Диагонализация кулоновского взаимодействия в (3) и соответствующее снятие вырождения позволяют зафиксировать такое различие, что ведет к неравенству $\beta^{ij} \neq \beta$. При этом остающиеся недиагональными в этом новом представлении члены переноса принимают форму, явно учитывающую корреляцию: перенос электрона между узлами становится зависящим от присутствия второго электрона на этих узлах.

Если при $\beta^{ij} \neq \beta$ осуществить теперь обратный переход от операторов X к ОЭ операторам a_{γ} [4,5]

$$X(\sigma, \sigma) = n_{\sigma}(1 - n_{-\sigma}), \quad X(2, 2) = n_{\sigma}n_{-\sigma} \quad (\text{П.2})$$

и т.д., то члены переноса выразятся через произведения $(1 - n_{\nu-\sigma})(1 - n_{\nu'-\sigma})a_{\nu\sigma}^+ a_{\nu'\sigma}$ (перенос одиночных электронов между пустыми узлами ν и ν'), $n_{\nu-\sigma} n_{\nu'-\sigma} a_{\nu\sigma}^+ a_{\nu'\sigma}$ (перенос двоек по одиночным узлам) и т.д. Физический смысл появления таких произведений высокого порядка по ОЭ операторам вполне очевиден — они учитывают корреляцию в амплитудах вероятности переноса между электронами σ и $-\sigma$ на узлах ν и ν' . При $\beta^{ij} = \beta$ эта корреляция исчезает и гамильтониан (3) тождественно равен (1). Соотношения (П.2) есть операторный аналог формулы (1).

Заметим в заключение, что интегралы переноса двоек в МЭ записи

$$\beta_{\nu\nu'}^{\Gamma\Gamma'} = \int dr_1 dr_2 \psi_{\nu\Gamma}(r_1, r_2) [V(r_1) + V(r_2)] \psi_{\nu'\Gamma'}(r_1, r_2) \quad (\text{П.3})$$

в соответствии с указанными выше двумя случаями выбора волновых функций могут быть или сведены к ОЭ виду или оставлены в форме (П.3). Возможная зависимость $\beta_{\nu\nu'}^{\Gamma\Gamma'}$ от величины кулоновского взаимодействия Q в рамках простых представлений об экранировании заряда ядра обсуждена в тексте статьи.

Список литературы

- [1] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 281. N. 1386. P. 401–419.
- [2] Зайцев Р.О. // Препринт ИАЭ № 3927. М., 1984. С. 60.
- [3] Anokhin A.O., Irkhin V.Yu. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 165. N. 1. P. 129–142.
- [4] Ирхин Ю.П. // Препринт ИФМ. Свердловск, 1973. С. 35.
- [5] Ирхин Ю.П. // ДАН СССР. 1972. Т. 203. № 4. С. 783–786.
- [6] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. N 1395. P. 238–257.
- [7] Максимов Л.А., Кикоин К.А. // ФММ. 1969. Т. 28. № 1. С. 43–52.
- [8] Yoffa E.J., Rodrigues A.W., Jr., Adler D. // Phys. Rev. 1979. V. 19. N. 2. P. 1203–1212.
- [9] Карпенко В.В., Кузнецов А.В., Фальковская Л.Д. // ФММ. 1985. Т. 59. № 1. С. 192–194.
- [10] Бете Г. Квантовая механика. М., 1965. С. 333.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
14 апреля 1992 г.
В окончательной редакции
26 октября 1992 г.