МОДЕЛЬ ВУЗЬКОЗОННОГО МАТЕРIЯЛУ З ЕЛЕКТРОННО–ДIРКОВОЮ АСИМЕТРIЄЮ

Л. Дiдух
Тернопiльський державний технiчний унiверситет iменi I. Пулюя
Україна, UA–282001, Тернопiль, вул. Руська, 56
E-mail: Yasniy@sci.politech.ternopil.ua

(Отримано 3 сiчня 1996)

Обґрунтована принципова потреба узагальнення моделi Габбарда для опису особливостей фiзичних властивостей матерiалiв з вузькими енергетичними зонами i запропонована модель вузькозонного матерiялу, особливiстю якої є врахування двох типiв кореляцiйного переносу електронiв (зумовленого електронно–електронною взаємодiєю). Однiєю iз вiдмiнностей гамiльтонiяна моделi вiд гамiльтонiяна Габбарда i його узагальнень є наявнiсть концентрацiйно–залежного iнтеґрала переносу. Для випадкiв слабких i сильних внутрiшньоатомних взаємодiй гамiльтонiян моделi зображений у формi ефективного гамiльтонiяна, який узагальнює вiдомi форми ефективних гамiльтонiянiв. Ефективнi iнтеґрали переносу дiрок i двiйок є концентрацiйно залежними. У цьому випадку має мiсце електрон–дiркова асиметрiя (на противагу електронно–дiрковiй симетрiї, яка характерна для моделi Габбарда). Дослiджено перехiд дiелектрик–метал. Показано, що специфiка моделi може привести до наслiдкiв, якi принципово вiдрiзняються як вiд результатiв зонної теорiї, так i стандартних результатiв моделi Габбарда. У цьому зв'язку розглянутi деякi застосування запропонованої моделi до пояснення особливостей фiзичних властивостей систем з вузькими зонами провiдностi.

Ключовi слова: вузькi зони провiдностi, модельний гамiльтонiян, кореляцiйний перенос, електрон–дiркова асиметрiя.

PACS number(s): 71.10 Fd

I. ВСТУП

Сьогоднi немає сумнiвiв, що особливостi фiзичних властивостей систем з вузькими енергетичними зонами зумовленi мiжелектронними взаємодiями, важливiсть яких була обґрунтована в класичних працях С. Шубiна i С. Вонсовського [1], М. Боголюбова [2], Н. Мотта [3]. Сучасний етап дослiджень пов'язаний насамперед з працями Дж. Габбарда [4] i П. Андерсона [5], в яких показано, що внутрiшньоатомна кулонiвська взаємодiя кардинально модифiкує енергетичний спектр систем з локалiзованими магнетними моментами. Водночас, незважаючи на величезну кiлькiсть праць з дослiдження вузькозонних систем, завдання побудови послiдовної теорiї електричних i магнетних властивостей вузькозонних матерiялiв є одним iз центральних у фiзицi твердого тiла [6].

Нижче запропонована модель вузькозонного матерiялу, особливiстю якої є послiдовне врахування електронно–електронних взаємодiй у системi орбiтально невироджених електронiв, i розглянуто наслiдки з цiєї моделi (деякi з них суттєво вiдрiзняються вiд наслiдкiв з моделi Габбарда).

II. УЗАГАЛЬНЕНИЙ ВУЗЬКОЗОННИЙ ГАМIЛЬТОНIЯН

Гамiльтонiян системи s-електронiв у Ваньє–зображеннi має вигляд

$$H = -\mu\sum_{i\sigma}\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{i\sigma}+{\sum}'_{ij\sigma}t(ij)\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{ijkl\\ \sigma,\sigma'}}J(ijkl)\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha^{+}_{j\sigma'}\alpha_{l\sigma'}\alpha_{k\sigma}, \tag{2.1}$$

де $\alpha^{+}_{i\sigma}, \alpha_{i\sigma}$ — електроннi оператори народження i знищення на i-му центрi, $\sigma =\uparrow,\downarrow$, μ — хемiчний потенцiял, $n_{i\sigma}=\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{i\sigma}$,

$$t(ij)=\int\phi^{*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\sum_n V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)d\mathbf{r}, \tag{2.2}$$

$$J(ijkl)=\int\int\phi^{*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_k)\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \times\phi^{*}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_j)\phi(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_l)d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{2.3}$$

— матричнi елементи, якi описують вiдповiдно електроннi переходи мiж вузлами кристалiчної ґратки за рахунок електрон–йонної взаємодiї ($V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ — потенцiяльна енергiя електрона в полi йона в i-тому вузлi ґратки) та електронно–електронної взаємодiї. Штрих бiля другої суми у виразi (2.1) означає, що $i\neq j$.

Специфiка вузьких енергетичних зон дає змогу спростити гамiльтонiян (2.1). Тут хвильовi функцiї близькi до атомних $3d$-функцiй, перекриття яких швидко зменшується зі збільшенням міжатомної відстані, тому матричні елементи $t(ij)$ і $J(ijkl)$ можна оцінювати за ступенем перекриття. Відповідно до цього вирази $J(iiii)$ і $J(ikik)$ будуть величинами нульового порядку малості, $J(iiij)$, $J(ijkj)$ — першого порядку малості (як і $t(ij)$), $J(ijkl)$ при $i \neq k,\ j \neq l$ — другого (пряма оцінка $J(ijkl)$ наведена в [4]). Згідно з цим обмежимося в гамільтоніяні (2.1) матричними елементами $J(iiii) = U$, $J(ijij) = V(ij)$ (тут і надалі беремо найближчих сусідів), $J(iiij) = T(ij)$, $J(ijkj)$ $(k \neq i,\ k \neq j)$, $J(ijji) = J(ij)$; врахування $J(ij)$, величини другого порядку малості, є принципово необхідним для опису феромагнетизму в цій моделі в стані мотт–габбардівського діелектрика (див. далі). Тоді

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} \alpha^+_{i\sigma}\alpha_{i\sigma} + {\sum_{ij\sigma}}' \alpha^+_{i\sigma}\Big(t(ij) + \sum_k J(ikjk) n_k\Big)\alpha_{j\sigma} + U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} + \tag{2.4}$$
$$+ \frac{1}{2}{\sum_{ij\sigma\sigma'}}' J(ij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha^+_{j\sigma'}\alpha_{i\sigma'}\alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2}{\sum_{ij\sigma\sigma'}}' V(ij) n_{i\sigma}n_{j\sigma'},$$

де $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ і враховано, що вузли i та j — найближчі.

Виділимо із (2.4) доданок

$${\sum_{ij\sigma k}}' J(ikjk)\alpha^+_{i\sigma} n_k \alpha_{j\sigma}$$

і запишемо його у вигляді ($\bar{\sigma}$ означає проєкцію спіну, протилежну до σ)

$${\sum_{ij\sigma}}' \sum_{k\neq i,\ k\neq j} J(ikjk)\alpha^+_{i\sigma} n_k \alpha_{j\sigma}$$
$$+ {\sum_{ij\sigma}}' \big(J(iiij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + e.c.\big) \tag{2.5}$$

(узагальнення гамільтоніяна Габбарда шляхом уведення оператора кореляційного переходу загального типу (2.5) зроблено в [7]). Операторна структура (2.5) описує перенос електрона з вузла j на вузол i, спричинений електронно–електронною взаємодією — кореляційний перенос (у додаток до "зонного" переносу $t(ij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}$). Кореляційний перенос можна зобразити, як видно із (2.5), у вигляді двох доданків: кореляційний перенос першого типу — перший доданок у виразі (2.5) і кореляційний перенос другого типу — другий доданок у (2.5).

Характерною властивістю переходів другого типу є те, що вони відбуваються за участю дворазово зайнятих вузлів (як буде показано далі, це зумовлює відсутність електронно–діркової симетрії у вузьких зонах провідності та низки важливих відмінностей цієї моделі від запропонованих раніше).

Кореляційний перенос електронів першого типу, на відміну від другого, не корельований дворазово зайнятими вузлами, між якими відбувається перенос, а лише заселеністю інших вузлів. Врахувати останнє можна, прийнявши наявність цієї заселеності як своєрідне середнє поле, яке корелює перенос електронів. Відповідно до цього видно, що першу суму в (2.5) можна записати у формі "стандартного" переносу з ефективним інтеґралом переносу, залежним від концентрації електронів у зоні:

$$\sum_{ij\sigma} T_1(ij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}, \tag{2.6}$$

де

$$T_1(ij) = n \sum_{\substack{k\neq i\\ k\neq j}} J(ikjk), \tag{2.7}$$

а $n = \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}\rangle$. Важливо зазначити, що цей перехід є точним у гомеополярній границі, коли $n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 1$. Зауважимо, що наближено кореляційний перенос другого типу за аналогією з наближенням (2.6) можна враховувати лише для випадку слабких кореляцій.

Отже, гамільтоніян (2.4) набуває остаточної форми

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} \alpha^+_{i\sigma}\alpha_{i\sigma} + {\sum_{ij\sigma}}' t_{ij}(n)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma} + {\sum_{ij\sigma}}' \big(T(ij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}n_{i\bar{\sigma}} + e.c.\big) + U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$$
$$+ \frac{1}{2}{\sum_{ij\sigma\sigma'}}' J(ij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha^+_{j\sigma'}\alpha_{i\sigma'}\alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2}{\sum_{ij\sigma\sigma'}}' V(ij) n_{i\sigma}n_{j\sigma'}, \tag{2.8}$$

де

$$t_{ij}(n) = t(ij) + n \sum_{k \neq i,\ k \neq j} J(ikjk) \tag{2.9}$$

— ефективний інтеґрал переносу між найближчими сусідами у моделі, яку розглядаємо.

Якщо у виразі (2.8) знехтувати всіма матричними елементами, за винятком $t(ij)$ і $J(iiii)$, то отримаємо гамільтоніян Габбарда.

Перехід від загальної форми гамільтоніяна (2.8) до гамільтоніяна Габбарда, тобто врахування лише внутрішньоатомного відштовхування, звичайно аргументують малістю величин $J(iiij)$, $J(ikjk)$, $J(ijji)$ і $J(ijij)$ порівняно із $J(iiii)$. Проте врахування цих матричних елементів може виявитися принципово важливим як з погляду побудови послідовної теорії кореляційних ефектів у матеріялах з вузькими зонами провідності (ВЗП), так і для інтерпретації спостережуваних особливостей фізичних властивостей цих матеріялів [7–12].

Нехтування міжатомною обмінною взаємодією здавалося б виправдує, з одного боку, малість $J(ij)$ не тільки порівняно з U, але й з інтеґралом переносу $t(ij)$, з іншого — можливість стабілізації феромагнетного впорядкування у ВЗП за рахунок "трансляційного" механізму обміну. Не торкаючись тут проблемного питання про можливість реалізації феромагнетизму в однозонній моделі Габбарда, зазначимо, проте, що у ВЗП (незважаючи на те, що $|t(ij)| >> J(ij)$), внесок в енергію системи від трансляційної частини енергії може виявитися меншим, ніж внесок від енергії міжатомної обмінної взаємодії. Справді, в частково заповненій ВЗП (при $U >> t(ij)$) внесок у "трансляційну" частину енергії основного стану $\sim n\delta w$ (δ — ступінь відхилення від половинного заповнення ВЗП, n — середня кількість електронів на вузол, w — напівширина зони провідності) [9], а внесок в енергію основного стану від обмінної взаємодії $\sim zn^2 J$ (J — обмінний інтеґрал між найближчими сусідами, z — кількість найближчих сусідів). Видно, що у ВЗП, близькій до половинного заповнення ($\delta \to 0$), внесок в енергію системи від міжатомної обмінної взаємодії буде визначальним. Зокрема, в нелегованих мотт–габбардівських феромагнетах магнетне впорядкування стабілізується лише міжатомною обмінною взаємодією.

Врахування міжатомної кулонівської взаємодії є принципово важливим для розуміння природи зарядового впорядкування у матеріялах з ВЗП.

Нарешті, нехтування кореляційним переносом (2.5) викликане оцінкою матричних елементів [4]. У цьому випадку, проте, випадає з поля зору та обставина, що (2.5) описує міжвузлові переходи, тобто матричні елементи $J(ikjk)$ мають зміст інтеґралів переносу. Тому врахування (2.5) приводить до перенормування трансляційних процесів, описуваних зонною частиною гамільтоніяна (2.1). При цьому $|t(ij)|$, $T(ij)$, $T_1(ij)$ ($t(ij) < 0$, $T(ij) > 0$, $T_1(ij) > 0$) — величини одного порядку.

Якщо виконуються умови, за яких пряму обмінну взаємодію і міжатомне кулонівське відштовхування можна врахувати відповідним перенормуванням хемічного потенціялу (феромагнетного та зарядового впорядкування нема), то гамільтоніян (2.8) набуде вигляду

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum\nolimits'_{ij\sigma} t_{ij}(n) \alpha^{+}_{i\sigma} \alpha_{j\sigma} + \sum\nolimits'_{ij\sigma} \left(T(ij) \alpha^{+}_{i\sigma} \alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + e.c. \right) + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \tag{2.10}$$

(Якщо у виразі (2.10) знехтувати кореляційним переносом другого типу, то отримаємо гамільтоніян моделі вузькозонного матеріялу, який для випадку сильних внутрішньоатомних кореляцій детально розглянутий у [12–13]).

Як зазначалося, особливістю моделі матеріялу із вузькою зоною провідності, яку описує гамільтоніян (2.8), є врахування (як принципово важливих) міжвузлових переходів електронів, зумовлених електронно–електронною взаємодією, а також міжатомних кулонівської та обмінних взаємодій. У цьому зв'язку доречно сказати про таке. Формально кореляційний перенос вводили в низці праць, починаючи з піонерської С. Шубіна і С. Вонсовського [1]. Про можливе перенормування "зонного" переносу за рахунок кореляційного йшлося в [2, 17, 18]. Уперше про важливу роль кореляційного переносу у вузьких зонах провідності, коли адекватним є опис за допомогою аналогів габбардівських підзон, було зазначено в праці [8], де, зокрема, показано, що вузьким енергетичним зонам властива електронно–діркова асиметрія та можливе суттєве перенормування ширин дозволених зон, пов'язаних із переносом у "підзонах дірок і двійок". Цей підхід розвинуто далі в [11–13], де показано, що низку властивостей вузькозонних матеріялів можна інтерпретувати саме використовуючи зображення про кореляційний перенос та зумовлену ним електронно–діркову асиметрію у вузьких енергетичних зонах.

У низці праць останнього часу [19–22] кореляційний перенос (другого типу — за прийнятою тут термінологією) розглядають як взаємодію, за рахунок якої реалізується нефононний механізм надпровідності у матеріялах з вузькими зонами провідності. У цьому випадку отримують ефективний концентраційно залежний перенос (формально аналогічний до ефективного переносу першого типу (2.6)), на основі чого інтерпретують, зокрема, "виділеність" діркових надпровідників з високою температурою надпровідного переходу. Проте такий підхід до врахування кореляційного переносу (другого типу) виправданий лише для слабких внутрішньоатомних кореляцій. Для випадку ж сильних внутрішньоатомних взаємодій використання наближення середнього поля призводить до неправильних якісних результатів. Наприклад, для випадку $n < 1$, якщо виконується умова сильної кореляції, кореляційний перенос другого типу взагалі не робить внеску у трансляційну енергію систему, і інтеґрал переходу у "підзоні дірок" повністю визначається ефективним інтеґралом переносу, $t_{ij}(n)$, тоді як наближення Гартрі–Фока приводить до перенормування, позбавленого фізичного сенсу:

$$t_{ij}(n) \to t_{ij}(n) + nT(ij). \tag{2.11}$$

III. ЕФЕКТИВНІ ГАМІЛЬТОНІЯНИ МОДЕЛІ. ВИПАДКИ СЛАБКОЇ І СИЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

A. Слабка внутрішньоатомна взаємодія

Для спрощення викладу скористаємося гамільтоніяном моделі (2.10). Якщо внутрішньоатомна взаємодія порівняно слабка ($U < |t_{ij}(n)|$), то електронно–електронні взаємодії можна врахувати в наближенні Гартрі–Фока

$$\begin{aligned} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} &= n_{\uparrow}n_{i\downarrow} + n_{\downarrow}n_{i\uparrow}, \qquad (3.1)\\ \alpha^{+}_{i\sigma}n_{i\bar\sigma}\alpha_{j\sigma} &= n_{\bar\sigma}\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{j\sigma} + \langle\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}\rangle n_{i\bar\sigma}, \end{aligned}$$

де середні $\langle n_{i\sigma}\rangle = n_\sigma$ вважаємо незалежними від номера вузла, що означає обмеження просторово–однорідним розподілом заряду і магнетного моменту електронів. З урахуванням (3.1) гамільтоніян (2.10) набуде вигляду

$$H = {\sum}'_{ij\sigma}\epsilon_\sigma(ij)\alpha^{+}_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}, \tag{3.2}$$

де

$$\epsilon_\sigma(ij) = -\mu + \beta_\sigma + n_{\bar\sigma}U + t_{ij}(n\sigma); \tag{3.3}$$

$$\beta_\sigma = \frac{2}{N}\sum_{ij}T(ij)\langle\alpha^{+}_{i\bar\sigma}\alpha_{j\bar\sigma}\rangle, \tag{3.4}$$

$$t_{ij}(n\sigma) = t_{ij}(n) + 2n_{\bar\sigma}T(ij). \tag{3.5}$$

Суттєва відмінність одночастинкового енергетичного спектра електронів, які описує (3.2), від спектра в моделі Габбарда (для слабкої взаємодії) полягає в залежності ефективного інтеґрала переносу від концентрації електронів і намагніченості, а також у наявності спін–залежного зсуву центра зони, зумовленого кореляційним переносом другого типу. Останнє може суттєво модифікувати теорію феромагнетизму в моделі колективізованих електронів. Використання (3.2) дає змогу пояснити особливості залежності енергії зв'язку від атомного номера в перехідних металах (п. 5).

B. Сильна внутрішньоатомна взаємодія

Для типових вузькозонних матеріялів типу антиферомагнетних металооксидів виконується умова $U >> t(ij)$. У цьому випадку гамільтоніян (2.5) можна зобразити у вигляді, зручному для подальшого математичного дослідження, користуючись модифікованою формою полярної моделі, запропонованою в [14]. Згідно з цим перейдемо в (2.5) від електронних операторів до їхнього "конфіґураційного" зображення за формулами [14, 15, 35]

$$\begin{aligned} a^{+}_{i\uparrow} &= X_i^{\uparrow 0} - X_i^{2\downarrow}, \quad a_{i\uparrow} = X_i^{0\uparrow} - X_i^{\downarrow 2},\\ a^{+}_{i\downarrow} &= X_i^{\downarrow 0} + X_i^{2\uparrow}, \quad a_{i\downarrow} = X_i^{0\downarrow} + X_i^{\uparrow 2}, \qquad (3.6) \end{aligned}$$

де X_i^{kl} — оператори переходу вузла зі стану $|l\rangle$ в стан $|k\rangle$ (в "зображенні Габбарда" X_i^{kl} — оператори Габбарда [16], в "зображенні Шубіна–Вонсовського" — це відповідні пари операторів Шубіна–Вонсовського [14]); в стані $|0\rangle$ на вузлі нема електрона (дірки), в стані $|2\rangle \equiv |\uparrow\downarrow$ на вузлі є два електрони з протилежними спінами (двійка), стан $|\sigma\rangle$ відповідає одноразово зайнятим вузлам. Маємо

$$H = H_0 + H_1 + H_1' + H_{ex}, \tag{3.7}$$

де

$$H_0 = -\mu \sum_i \left(X_i^{\uparrow} + X_i^{\downarrow} + 2X_i^2 \right) + U \sum_i X_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} V(ij) \left(1 - X_i^0 + X_i^2\right) \left(1 - X_j^0 + X_j^2\right), \tag{3.8}$$

$$H_1 = {\sum}'_{ij\sigma} t_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \sum_{ij\sigma} \tilde{t}_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2}, \tag{3.9}$$

$$H_1' = {\sum}'_{ij\sigma} \left(t_{ij}'(n) \left(X_i^{\downarrow 0} X_j^{\uparrow 2} - X_i^{\uparrow 0} X_j^{\downarrow 2} \right) + e.c. \right), \tag{3.10}$$

$$H_{ex} = -\frac{1}{2} {\sum}'_{ij\sigma} J(ij) \left(\left(X_i^{\sigma} + X_i^2 \right) \left(X_j^{\sigma} + X_j^2 \right) + X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} \right), \tag{3.11}$$

X_i^k — оператор кількості $|k\rangle$-станів на вузлі,

$$\tilde{t}_{ij}(n) = t_{ij}(n) + 2T(ij), \tag{3.12}$$

$$t_{ij}'(n) = t_{ij}(n) + T(ij). \tag{3.13}$$

Доцільність конфіґураційного зображення зумовлена, зокрема, тим, що взаємодія на одному центрі задана в діягональній формі, а ефекти внутрішньоатомної взаємодії, які корелюють міжвузловий перенос електронів, враховує операторна структура H_1 і H'.

Величина H_1 описує переходи $|j\sigma\rangle$-конфіґурацій в $|i0\rangle$-конфіґурації і $|j\uparrow\downarrow\rangle$ >-конфіґурацій у $|j\sigma\rangle$-конфіґурації (сусідніх вузлів), які формують відповідно $(\sigma-0)$-підзону ("підзона дірок") і $(\uparrow\downarrow -\sigma)$-підзону — "підзону двійок" (аналоги "нижньої" і "верхньої" габбардівських підзон).

Величина H_1' описує переходи між $(\sigma-0)$- і $(\uparrow\downarrow -\sigma)$-підзонами (процеси парного народження і знищення дірок і двійок). Ці переходи на відміну від "трансляційних", які описує H_1, — "активаційні".

Якщо в гамільтоніяні (3.7) знехтувати міжатомними кулонівською і обмінною взаємодіями, то можна одержати гамільтоніян, операторний вираз якого має таку ж операторну структуру, що й гамільтоніян Габбарда, проте, на відміну від останнього, де інтеґрали переносу в $\sigma - 0$- і $\uparrow\downarrow -\sigma$-підзонах і "міжзонні" інтеґрали переходу — одна і та ж величина, в моделі, яку розглядаємо, ці величини, по-перше, концентраційно залежні, а по-друге, відрізняються одна від одної. В цьому випадку маємо своєрідну "несиметричну" модель Габбарда, властивості якої можуть суттєво відрізнятися від властивостей моделі Габбарда. Тут можна бачити формальну аналогію між моделлю, описаною гамільтоніяном (3.7), і "двоконфіґураційною моделлю" Ірхіна [23].

Врахуємо H_1' за допомогою форми теорії збурень, запропонованої у [14]. Згідно з цим зробимо канонічне перетворення

$$\tilde{H} = e^s H e^{-s}, \tag{3.14}$$

де

$$S = \sum_{ij} \left(L(ij) \left(X_i^{\uparrow 0} X_j^{\downarrow 2} - X_j^{\downarrow 0} X_i^{\uparrow 2} \right) - e.c. \right). \tag{3.15}$$

Якщо обмежитися у виразі (3.14) величинами другого порядку малості (S — величина першого порядку малості), то

$$\tilde{H} = H_0 + H_1 + H_1' + H_{ex} + [SH_0] + [SH_1] + [SH_1'] + \frac{1}{2}[S[SH_0]]. \tag{3.16}$$

Приймемо умову вилучення "активаційних" процесів

$$H_1' + [SH_0] = 0. \tag{3.17}$$

Якщо врахувати міжатомну кулонівську взаємодію в наближенні середнього поля, то

$$L(ij) = t_{ij}'(n)/\Delta, \tag{3.18}$$

де

$$\Delta = U - V + zV \left(\langle X_i^0 \rangle + \langle X_i^2 \rangle \right) \tag{3.19}$$

енергія активації пари дірка–двійка (V — величина кулонівської взаємодії між найближчими сусідами).

Складові комутатора $[S\mathrm{H}_1]$ мають операторну структуру подібну до структури H', але з "інтеґралами переносу" другого порядку малості; в наближенні, яке роглядаємо, вони не роблять внеску в $\tilde{H}$. Отже, для випадку, коли $(\sigma-0)$- і $(\uparrow\downarrow -\sigma)$-підзони розділені енергетичної щілиною і $|t_{ij}'(n)| << \Delta$ вихідний гамільтоніян (2.5) можна зобразити у вигляді

$$\tilde{H} = H_0 + {\sum}'_{ij} t_{ij}(n) X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + {\sum}'_{ij\sigma} \tilde{t}_{ij}(n) X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} + H_{ex} + \tilde{H}_{ex} + \tilde{H}_t, \tag{3.20}$$

де

$$\tilde{H}_{ex} = -\frac{1}{2}\sum\nolimits'_{ij\sigma} \tilde{J}(ij)(X_i^{\sigma} X_j^{\bar{\sigma}} - X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} - X_i^2 X_j^0), \tag{3.21}$$

$$\tilde{H}_t = -\frac{1}{2}\sum\nolimits'_{ijk\sigma} J(ijk) \left(X_i^{\sigma 0} X_j^{\bar{\sigma}} X_k^{0\sigma} - X_i^{\sigma 0} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} X_k^{0\bar{\sigma}}\right) - \frac{1}{2}\sum\nolimits'_{ijk\sigma} J(ijk) \left(X_i^{2\sigma} X_j^{\sigma\bar{\sigma}} X_k^{\bar{\sigma}2} - X_i^{2\sigma} X_j^{\bar{\sigma}} X_k^{\sigma 2}\right). \tag{3.22}$$

Тут

$$\tilde{J}(ij) = 2t'_{ij}(n)t'_{ij}(n)/\Delta \tag{3.23}$$

інтеґрал непрямого (через полярні стани) обміну,

$$J(ijk) = 2t'_{ij}(n)t'_{jk}(n)/\Delta \tag{3.24}$$

інтеґрал непрямого переносу заряду в $(\sigma - 0)$- і $(\uparrow\downarrow -\sigma)$-підзонах; у сумах (3.22) вузли i та k — найближчі до вузла j.

Вилучення процесів парного народження і знищення дірок і двійок (у першому порядку за інтеґралом переносу $t'_{ij}(n)$) приводить до появи у виразі для ефективного гамільтоніяна (ЕГ) двох доданків, один з яких — $\tilde{H}_{ex}$ — описує непряму обмінну взаємодію (надобмін), другий — $\tilde{H}_t$ — непрямий перенос електронів (який за аналогією з надобміном можна класифікувати як надперенос). ЕГ (3.20) узагальнює ЕГ, отриманий в [14] для моделі Габбарда. Відмінність ЕГ (3.20) від узагальнених форм $t-J$-моделей ([24], [25]) зумовлена, по-перше, концентраційною залежністю інтеґралів переносу в σ–0- і $\uparrow\downarrow$–0-підзонах, по-друге, відмінністю між собою названих інтеґралів переносу (відсутність електронно–діркової симетрії, див. п. 4), по-третє, нестандартною формою інтеґралів надобміну і надпереносу (наявність концентраційної залежності в інтеґралах переносу, вираз (3.19) для Δ). У модифікованій таким чином $t-J$-моделі, зокрема, умови для реалізації високих температур надпровідного переходу виявляються більш сприятливими, ніж у близькій за формою моделі Спалека [26]. Перелічені особливості ЕГ моделі виявляються корисними для інтерпретації особливостей фізичних властивостей вузькозонних матеріялів (див. п. 5).

IV. ПЕРЕХІД ДІЕЛЕКТРИК–МЕТАЛ

Поза рамками наближень, розглянутих в п. 2, є область параметрів, для яких ширина "незбуреної зони" $2w = 2z|t(ij)|$ і величина кулонівського відштовхування на вузлі U близькі. З фізичних міркувань тут слід очікувати перехід діелектрик–метал (мається на увазі, що $n = 1$). Хоча вирішенню проблеми енергетичної щілини в одночастинковому енергетичному спектрі присвячена велика кількість праць, питання коректного опису переходу діелектрик–метал є в центрі уваги дослідників (див., наприклад, огляд [6]).

Наявність енергетичної щілини в тривимірному випадку для будь-яких співвідношень між w і U —одна з найсерйозніших вад наближення Габбард–1 [4]. Вважається, що проблему енергетичної щілини знімає поліпшене наближення Габбарда [27] (Габбард–3), яке приводить до переходу діелектрик–метал. Проте і це наближення має суттєві [6, 28] недоліки.

Нижче пропонуємо новий підхід до розгляду одночастинкового енергетичного спектра вузькозонних систем, який приводить до коректного опису переходу діелектрик–метал. Підхід ґрунтується на використанні варіянта методу наближеного вторинного квантування в узагальненому наближенні Гартрі–Фока [29].

Будемо виходити з гамільтоніяна (2.4), записаного в "конфіґураційній" формі (3.7). Приймемо, що будь-якого типу електронного впорядкування нема (в цьому випадку врахування міжатомних взаємодій в наближенні середнього поля приводить до перенормування хемопотенціялу).

Введемо одноелектронну функцію Ґріна

$$G^{\sigma}_{pp'}(E) = \ll \alpha_{p\sigma}|\alpha^{+}_{p'\sigma} \gg \tag{4.1}$$

і перейдемо від електронних операторів до конфіґураційного зображення за формулами (3.6). Тоді замість (4.1) матимемо чотири (для заданого значення σ) функції Ґріна, записані за допомогою X_i^{kl} -операторів.

Рівняння для функції Ґріна $\ll \mathrm{X}_p^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg$ є таке:

$$(E+\mu) \ll \mathrm{X}_p^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi}\langle \mathrm{X}_p^{\sigma} + \mathrm{X}_p^{0}\rangle + \ll \left[\mathrm{X}_p^{0\sigma}, H_1\right]|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg + \left[\mathrm{X}_p^{0\sigma}, H'_1\right]|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg . \tag{4.2}$$

Для отримання замкнутої системи рівнянь приймемо, згідно з узагальненим наближенням Гартрі–Фока, що

$$\left[\mathrm{X}_p^{0\sigma}, H_1\right] = \sum_j \epsilon^\sigma(pj)\mathrm{X}_j^{0\sigma}, \tag{4.3}$$

$$\left[\mathrm{X}_p^{0\uparrow}, H_1'\right] = \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj)\mathrm{X}_j^{\bar\sigma 2}, \tag{4.4}$$

де $\epsilon^\sigma(pj)$ і $\epsilon_1^\sigma(pj)$ — неоператорні вирази. Вибір зображення комутаторів у формі (4.3) і (4.4) підказує операторна структура цих комутаторів, яка відображає енергетичну нееквівалентність процесів переносу, заданих виразами H_1 і H_1'. З урахуванням (4.3) і (4.4) рівняння (4.2) набуде форми

$$(E+\mu) \ll \mathrm{X}_p^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi}\langle \mathrm{X}_p^{\sigma} + \mathrm{X}_p^{0}\rangle + \sum_j \epsilon^\sigma(pj) \ll \mathrm{X}_j^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj) \ll \mathrm{X}_j^{\bar\sigma 2}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg . \tag{4.5}$$

$\epsilon^\sigma(pj)$ і $\epsilon_1^\sigma(pj)$ визначимо з виразів (4.3) і (4.4), антикомутуючи їх відповідно до $\mathrm{X}_k^{\sigma 0}$ і $\mathrm{X}_k^{2\bar\sigma}$. Маємо

$$\begin{aligned}\epsilon^\sigma(pk)\left[\mathrm{X}_k^\sigma + \mathrm{X}_k^0\right] &= \left[\mathrm{X}_p^\sigma + \mathrm{X}_p^0\right]\left[\mathrm{X}_k^\sigma + \mathrm{X}_k^0\right] t_{pk}(n) + \mathrm{X}_k^{\sigma\bar\sigma}\mathrm{X}_p^{\bar\sigma\sigma} t_{pk}(n) \\ &\quad - \delta_{pk}\sum_j t_{kj}(n)\mathrm{X}_k^{\bar\sigma 0}\mathrm{X}_j^{0\bar\sigma} + \delta_{pk}\sum_j \tilde t_{jp}(n)\mathrm{X}_j^{2\sigma}\mathrm{X}_k^{\sigma 2} - \mathrm{X}_k^{20}\mathrm{X}_p^{02}\tilde t_{kp}(n),\end{aligned} \tag{4.6}$$

$$\begin{aligned}\epsilon_1^\sigma(pk)\left[\mathrm{X}_k^{\bar\sigma} + \mathrm{X}_k^2\right] &= -\left[\mathrm{X}_p^{\bar\sigma} + \mathrm{X}_p^2\right]\left[\mathrm{X}_k^{\bar\sigma} + \mathrm{X}_k^2\right] t'_{pk}(n) + \mathrm{X}_p^{\bar\sigma\sigma}\mathrm{X}_k^{\sigma\bar\sigma} t'_{pk}(n) \\ &\quad - \delta_{pk}\sum_j t'_{jk}(n)\mathrm{X}_j^{\bar\sigma 0}\mathrm{X}_k^{0\bar\sigma} + \delta_{pk}\sum_j t'_{pj}(n)\mathrm{X}_k^{2\sigma}\mathrm{X}_j^{\sigma 2} - \mathrm{X}_k^{20}\mathrm{X}_p^{02} t'_{pk}(n).\end{aligned} \tag{4.7}$$

Подібно до цього рівняння для функції Ґріна $\ll \mathrm{X}_p^{\bar\sigma 2}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg$ можна записати як

$$(E+\mu-U) \ll \mathrm{X}_p^{\bar\sigma 2}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg = \sum_j \tilde\epsilon^\sigma(pj) \ll \mathrm{X}_j^{\bar\sigma 2}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \tilde\epsilon_2^\sigma(pj) \ll \mathrm{X}_j^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg, \tag{4.8}$$

де $\tilde\epsilon^\sigma(pj)$ і $\tilde\epsilon_2^\sigma(pj)$ визначаються за допомогою виразів, аналогічних до (4.3) і (4.4).

У такий спосіб отримують замкнуту систему рівнянь для функцій Ґріна $\ll \mathrm{X}_p^{0\sigma}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg$ і $\ll \mathrm{X}_p^{\bar\sigma 2}|\mathrm{X}_{p'}^{\sigma 0} \gg$. Задача зводиться в результаті до відшукання величин $\epsilon(pj)$, $\tilde\epsilon(pj)$, $\epsilon_1(pj)$ і $\epsilon_2(pj)$ (індекси σ опущені, оскільки магнетного впорядкування нема). Стандартний спосіб визначення цих величин полягає в усередненні виразів типу (4.6) і (4.7). Це приводить до широко вживаних наближень Габбарда [4], Гарріса–Ланга [24], Рот [30]. Проте ці наближення для добре визначеного стану мотт–габбардівського діелектрика ($n = 1$, $U \to \infty$) не приводять до закону Кюрі для магнетної сприйнятливості (як і наближення Габбард–3) [28]. Тут пропонуємо спосіб визначення неоператорних величин $\epsilon(pj)$, в основі якого є варіант методу наближеного вторинного квантування, що поєднує ідею квазікласичного опису у традиційній формі полярної моделі та метод середнього поля, який використовують останнім часом під час розгляду "нефононної" надпровідності [31].

Реалізація пропонованого підходу для визначення величин $\epsilon(pj)$ така. Як показано в [14], зображення вузькозонного гамільтоніяна за допомогою операторів Габбарда і операторів Шубіна–Вонсовського еквівалентні. У цьому випадку

$$X_i^{kl} = \alpha_{ik}^+\alpha_{il}, \tag{4.9}$$

де α_{ik}^+, α_{il} — оператори Шубіна–Вонсовського (оператори народження і знищення відповідно $|k>$- і $|l>$-стану на вузлі i). Для немагнетного випадку і $n = 1$

$$\langle\alpha_{i\sigma}^+\alpha_{i\sigma}\rangle = \frac{1-2c}{2},$$

$$\langle \alpha_{i0}^{+}\alpha_{i0}\rangle = \langle \alpha_{i2}^{+}\alpha_{i2}\rangle = c. \tag{4.10}$$

Фізична ідея, на якій ґрунтується пропоноване наближення, полягає в тому, що як у стані мотт–габбардівського діелектрика при $T \neq 0$, так і для випадку мотт–габбардівського напівметалу (коли підзони "дірок" і "двійок" слабко перекриваються) $|\sigma>$-стани (гомеополярна підсистема) можна розглядати як своєрідне класичне поле; в цьому ж наближенні оператори народження і знищення $|0>$- і $|\uparrow\downarrow>$-станів також зображаються відповідними квазікласичними виразами. Важливим моментом реалізації цієї ідеї у пропонованому підході є те, що, на відміну від традиційного підходу в полярній моделі (в якій у вихідному гамільтоніяні певні оператори Шубіна–Вонсовського заміняли c-числами), тут квазікласичне наближення використовується, фактично, лише у кінцевому виразі для одночастинкового спектра, отриманому методом узагальненого наближення Гартрі–Фока.

Заміна у виразах (4.6) і (4.7) зображення Габбарда зображенням Шубіна–Вонсовського з використанням

$$\alpha_{i\sigma}^{+} = \alpha_{i\sigma} = \left(\frac{1-2c}{2}\right)^{1/2},$$

$$\alpha_{i0}^{+} = \alpha_{i0} = \alpha_{i2}^{+} = \alpha_{i2} = c^{1/2} \tag{4.11}$$

стверджує неоператорний характер $\epsilon(pj)$ і $\epsilon_1(pj)$.

Особливості отриманого енергетичного спектра електронів зручно проілюструвати порівнянням його з габбардівським, тому обмежимося в (4.6) і (4.7) випадком, коли $t_{ij}(n) = \tilde{t}_{ij}(n) = t'_{ij}(n) = t(ij)$ (це означає нехтування кореляційним переносом). За цієї умови для фур'є–компонент $\epsilon(pk)$ і $\epsilon_1(pk)$ маємо

$$\epsilon(\mathbf{k}) = (1-2c)t(\mathbf{k}),$$

$$\epsilon_1(\mathbf{k}) = -2ct(\mathbf{k}), \tag{4.12}$$

де $t(\mathbf{k})$ — фур'є–компонента інтеґрала переносу $t(ij)$. Фур'є–компонента функції Ґріна $\ll X_p^{0\sigma}|X_{p'}^{\sigma 0}\gg$ визначається тепер із системи рівнянь (4.5) і (4.8) $(\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}),\ \ \varepsilon_2(\mathbf{k}) = \varepsilon_1(\mathbf{k}))$:

$$\ll X_p^{0\sigma}|X_{p'}^{\sigma 0}\gg_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi}\cdot\frac{E+\mu-(1-2c)t(\mathbf{k})}{(\mathbf{E}-\mathbf{E_1 k})(\mathbf{E}-\mathbf{E_2 k})}, \tag{4.13}$$

де

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = -\mu + \frac{U}{2} + (1-2c)t(\mathbf{k})$$

$$\mp \frac{1}{2}\left(U^2 + (4ct(\mathbf{k})^2\right)^{1/2}. \tag{4.14}$$

Подібно до цього визначають і три інші складові одноелектронної функції Ґріна (4.1). В підсумку одноелектронна функція Ґріна

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{A_{\mathbf{k}}}{E-E_1\mathbf{k})} + \frac{B_{\mathbf{k}}}{E-E_2\mathbf{k})}\right],$$

де

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} - \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2+(4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}},$$

$$B_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} + \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2+(4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}}, \tag{4.15}$$

причому при $T = 0$ для концентрації дірок (двійок) отримують (за допомогою функції Ґріна $\ll X_p^{\bar{\sigma}2}|X_{p'}^{2\bar{\sigma}}\gg$)

$$c = \frac{1}{4} + \frac{U}{32cw}ln(1-4c) \tag{4.16}$$

(для $2w > U$).

Видно, що функція Ґріна (4.16) дає коректний перехід до зонної й атомної границь: якщо $U = 0$, то $c = 1/4$ і $G_{\mathbf{k}}(\mathrm{E})$ набуває зонної форми, якщо ж $t(\mathbf{k}) \to 0$, то отримують точну атомну границю.

Із виразів (4.15) видно, що енергетична щілина

$$\Delta E = -2w(1-2c) + (U^2 + (4cw)^2)^{1/2}. \tag{4.17}$$

Енергетична щілина зникає за умови $2w \geq U$. При заданих w і U щілина зникає за умови, що $c < c_0$, де

$$c_0 = \frac{1-(U/2w)^2}{4} \quad (2w > U); \tag{4.18}$$

якщо ж $c > c_0$, то реалізується діелектричний стан. Отже, пропонований підхід дає змогу описати перехід діелектрик–метал.

V. ВІДСУТНІСТЬ ЕЛЕКТРОННО–ДІРКОВОЇ СИМЕТРІЇ У ВУЗЬКИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗОНАХ

Розглянемо вузькозонну систему, в якій середня кількість електронів на вузол $n < 1$ і енергетичні підзони σ–0 і $\uparrow\downarrow$–σ розділені щілиною ΔE. Тоді при температурах $k\mathrm{T} \ll \Delta E$ можна обмежитися розглядом лише нижньої, σ–0-підзони. Стан такої системи (легований мотт–габбардівський діелектрик — ЛМГД) буде описувати тоді ЕГ (2.20), в якому потрібно прийняти, що вирази, які відповідають переносу $|\uparrow\downarrow>$-станів, дорівнюють нулю.

Нехай вузькозонна система перебуває в стані ЛМГД з $n > 1$. З погляду моделі Габбарда фізичні властивості обох систем — ЛМГД з $n < 1$ і ЛМГД з $n > 1$, — однакові за умови $\langle X_i^0\rangle = \langle X_i^2\rangle$. Ця особливість моделі Габбарда (двійкова–діркова, або електронно–діркова симетрія) є наслідком рівності інтеґралів переходу в σ–0- і $\uparrow\downarrow$–σ-підзонах. У пропонованій моделі інтеґрали переносу в обох підзонах $t_{ij}(n)$ і $\tilde{t}_{ij}(n)$ можуть суттєво відрізнятися, причому під час переходу системи зі стану ЛМХД з $n < 1$ у стан ЛМХД з $n > 1$ ширина зони стрибкоподібно зменшується на $2z|T(ij)|$ (і надалі зменшується зі збільшенням n за рахунок кореляційного переносу першого типу). Отже, властивості вузькозонних систем із сильною внутрішньоатомною взаємодією можуть сильно відрізнятися для випадків, коли $n < 1$ і $n > 1$ за рахунок суттєвої відмінності в ширинах підзон (двійкова–діркова, або електронно–діркова асиметрія).

Ця нееквівалентність буде виявлятися, зокрема, в залежності провідності від ступеня заповнення підзон. У праці [13] показано, що для ЛМХД провідність при $n < 1$ $\sigma \sim cnw/(2-n)$, а для $n > 1$ $\tilde{\sigma} \sim d\tilde{w}(2-n)/n$, ($c = \langle X_i^0 \rangle, d = \langle X_i^2 \rangle$). В області концентрацій електронів, для яких $\partial\sigma/\partial n > 0 (n < 1)$ і $\partial\tilde{\sigma}/\partial n > 0 (n > 1)$ маємо провідність n-типу, для $\partial\sigma/\partial n < 0)$, $\partial\tilde{\sigma}/\partial n < 0$ — p-типу. Видно, що n–p-тип провідності вузькозонної системи в режимі легованого мотт–габбардівського діелектрика у випадку зміни концентрації електронів від 0 до 2 змінюється тричі: в області першого та другого максимумів (якщо знехтувати кореляційним переносом, то це відповідно $n_1 \simeq 0,6$ і $n_2 \simeq 1,4$) та при $n = 1$. В області певного типу провідності вирази для провідності можна записати у вигляді формул Друде–Лоренца з ефективними масами, залежними від концентрації електронів [13].

Нееквівалентність $n < 1$ і $n > 1$ — випадків у концентраційній залежності $\sigma(n)$ має експериментальне підтвердження. В праці [32] показано, що в металооксидах, в яких $3d$-оболонка заповнена менше ніж наполовину (Mn_2O), провідність набагато вища, ніж у сполуках, в яких $3d$-оболонка заповнена наполовину і більше (MnO, NiO).

VI. ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО РОЗГЛЯДУ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУЗЬКОЗОННИХ МАТЕРІЯЛІВ

Коротко розглянемо можливість застосування отриманих вище результатів для пояснення деяких особливостей систем з вузькими енергетичними зонами.

1. Енергія зв'язку $3d$-металів. Енергію зв'язку в нашій моделі можна означити виразом (випадок слабких та помірних внутрішньоатомних взаємодій)

$$E_з = -\sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \langle \alpha^+_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - \nu U, \tag{6.1}$$

де $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ — фур'є компонента $\epsilon_\sigma(ij)$ виразу (3.3) (з якого потрібно вилучити доданок $n_\sigma - U$, а $\nu = n^2/4$ для $n < 1$ і $\nu = 1 - n + n^2/4$ для $n > 1$. Залежність енергії зв'язку від концентрації d-електронів у $3d$-системах можна визначити узагальненням (6.1) на випадок п'яти еквівалентних d-підзон. Отриманий результат пояснює особливості залежності енергії зв'язку від атомного номера — мінімум для Mn і наявність двох нееквівалентних максимумів (V, Co) (наслідок урахування кореляційного переносу).

2. Перехід метал–діелектрик під дією зовнішніх впливів. Із виразу (4.20) видно, що енергетична щілина збільшується при заданих U і w (сталий тиск) зі збільшенням концентрації носіїв струму. Таке збільшення може бути зумовлене, зокрема, і за рахунок підвищення температури; умова металічності $c < c_0$ у цьому випадку може перестати виконуватися. Отримана температурна залежність ΔE може пояснити спостережувані [33, с. 228] переходи у $(V_{i-x}Cr_x)_2O_3$ і NiS_2 зі стану парамагнетного металу до стану мотт–габбардівського діелектрика з підвищенням температури.

Концентраційна залежність ΔE свідчить про можливість специфічних "вузькозонних ефектів", які дають змогу керувати переходом діелектрик–метал за допомогою магнетного поля та через фотоефект. Наприклад, сильне магнетне поле може привести до зменшення концентрації полярних станів [11], що ініціюватиме перехід зі стану парамагнетного діелектрика до металічного парамагнетика. Навпаки, збільшення c за рахунок фотоефекту стимулюватиме зворотний перехід — метал–діелектрик аналогічно до температурного впливу.

3. Зміна n–p-типу провідності. Зазначена в п. 4 зміна типу провідності поблизу половинного заповнення вихідної зони узгоджується зі спостережуваною для низки сполук, наприклад у VO_x; у рамках використовуваної в цій праці моделі стан мотт–габбардівського діелектрика тут при $x = 0$ відповідає концентрації $n = 1$ (що моделює наполовину заповнену t_{2g}-зону). При $x > 1$ у VO_x з'являються "дірки" (V^{3+}), а при $x < 1$ — "двійки" (V^+). Згідно з викладеним у п. 4 експеримент [29, с. 286] свідчить про перехід при $x \simeq 1$ від провідності p-типу (при $x > 1$) до провідності n-типу (при $x < 1$). Аналогічна зміна типу провідності спостерігається і в сполуці $Co_xFe_{3-x}O_3$ [34, с. 416].

4. Концентраційна залежність енергії активації. За рахунок концентраційної залежності параметрів енергетичного спектра в σ–0 і $(\uparrow\downarrow$–$\sigma)$-підзонах під час переходу системи зі стану з $n < 1$ до стану $n > 1$ енергія активації повинна різко змінюватися поблизу $n = 1$. У цьому випадку залежно від взаємного розміщення σ–0 і $(\uparrow\downarrow$–$\sigma)$-підзон стосовно інших актуальних зон можливе як збільшення енергії активації, так і зменшення. Така різка зміна енергії активації справді спостерігається у сполуках $Mn_xFe_{3-x}O_4$ [34, с. 485] та $Co_xFe_{3-x}O_4$ [32].

[1] S. Schubin, S. Wonsowsky, Proc. Roy. Soc. **A145**, 159 (1934).
[2] М. М. Боголюбов, *Лекції з квантової статистики* (Радянська школа, Київ, 1948).
[3] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **62**, 416 (1949).
[4] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **281**, 238 (1963).
[5] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1963).
[6] Ю. А. Изюмов. Усп. физ. наук **165**, 403 (1995).
[7] L. Didukh, Ukrainian–French Simposium "Condensen Matter: Science and Industry". Abstracts, p. 275 (Lviv, 1993).
[8] Л. Д. Дидух, ФТТ **13**, 1217 (1977).
[9] Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, Физика металлов и металловед. **33**, 429 (1972).
[10] Л. Д. Дидух, Л. Ф. Прядко, И. В. Стасюк, *Корреляционные еффекты в узкозонных материалах* (Вища школа, Львов, 1978).
[11] Л. Д. Дидух, В. Д. Дидух, *Упорядоченные состояния в материалах с узкими зонами проводимости* (Вища школа, Львов, 1980).
[12] Л. Д. Дидух, *В кн.: Механизмы двухэлектронной динамики электронов в неорганических материалах, с. 176* (Москва, 1990).
[13] Л. Д. Дидух, Препринт Ін-ту фіз. конд. сист. АН України, № ИФКС–92–9Р, Львів, 1992.
[14] Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, Укр. физ. журн. **13**, 899 (1968).
[15] Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, Физика металлов и металловед. **26**, 582 (1968).
[16] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A285**, 542 (1965).
[17] С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, Журн. эксп. и теорет. физ. **35**, 1447 (1958).
[18] L. G. Caron, Pratt. G. W. Rev. Mod. Phys. **40**, 802 (1968).
[19] J. E. Hirsch, Phys. Rev. B **39**, 11515 (1984).
[20] J. E. Hirch, Physica B **163**, 291 (1990).
[21] Л. Д. Дидух, Препринт Ин-та теор. физ. АН УССР, № ИТФ–89–22р, Киев, 1989.
[22] М. Е. Журавлев, В. А. Иванов, Теорет. и матем. физ. **86**, 312 (1991).
[23] Ю. П. Ирхин, ФТТ **35**, 1432 (1993).
[24] A. B. Harris and V. Lange, Phys. Rev. **157**, 295 (1967).
[25] K. A. Chao, J. Spalek, A. Oles, J. Phys. C **10**, L271 (1977).
[26] J .Spalek, Phys. Rev. **37**, 533 (1987).
[27] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A281**, 401 (1964).
[28] A. Kawabata, Progr. Theor. Phys. **48**, 1793 (1972).
[29] Д. Н. Зубарев, Ю. Г. Рудой, Усп. физ. наук **163**, 103 (1993).
[30] L. Roth, Phys. Rev. **184**, 451 (1969).
[31] A. Ruckenstein, F. J. Hirschfeld and J. Happel, Phys. Rev. B **38**, 5142 (1988).
[32] G. H. Jonker, Journ. Phys. Chem. Solids **9**, 165 (1959).
[33] Н. Ф. Мотт, *Переходы метал–изолятор* (Наука, Москва, 1979).
[34] С. Крупичка, *Физика ферритов, т. 2* (Мир, Москва, 1976).
[35] Початково в [14, 15] вводили позначення для операторів переходу вузла B_i^{kl}. Тут використано загальноприйняті тепер позначення X_i^{kl}, а також більш зручне позначення станів $|ik\rangle$.

A MODEL OF THE NARROW–BAND MATERIAL WITH THE ELECTRON–HOLE ASYMMETRY

L. Didukh

Termopil State Ivan Puluj Technical University, 56 Rus'ka Str., UA–282001, Ternopil, Ukraine

E-mail: Yasniy@sci.politech.ternopil.ua

The Hamiltonian for describing the materials with a narrow energy band in the following form

$$H = \sum\nolimits'_{ij\sigma} t_{ij}(n)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma} + U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} + \sum\nolimits'_{ij\sigma}\left(J(iiij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{j\sigma}n_{i\bar\sigma} + h.c.\right)$$

$$+\frac{1}{2}\sum\nolimits'_{ij\sigma\sigma'} J(ijji)\alpha^+_{i\sigma}\alpha^+_{j\sigma'}\alpha_{i\sigma'}\alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2}\sum\nolimits'_{ij\sigma\sigma'} J(ijij)\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{i\sigma}\alpha^+_{j\sigma'}\alpha_{j\sigma'}$$

is proposed; $\alpha^+_{i\sigma},\ \alpha_{i\sigma}$ are operators of the creation and annihilation of electrons with the spin $\sigma(\sigma=\uparrow,\downarrow)$ on i-site, $n_{i\sigma}=\alpha^+_{i\sigma}\alpha_{i\sigma}$, U is the intraatomic Coulomb interaction, $n=< n_{i\sigma} >$,

$$t_{ij}(n) = t(ij) + n\sum_{k\neq i,\ k\neq j} J(ikjk)$$

$t(ij),\ J(ijkl)$ are the matrix elements of electron–ion and electron–electron interaction.

With the help of the perturbation theory an effective Hamiltonian is obtained taking into account the motion of the holes and double occupation states and indirect interactions. It is shown that in the doped Mott–Hubbards insulators cases $n<1$ and $n>1$ are nonequivalent (absence of electron–hole symmetry in contrast with the Hubbard model).

The insulating gap in case of $J(ijkl)=0,\ n=1$ is

$$\Delta E = -2w(1-2c) + (U^2+(4cw)^2)^{1/2}, \quad w = z|t(ij)|, \quad c = 1/4 + Uln(1-4c)/32cw \quad (T=0,\ 2w>U)$$

and describes a transition from an insulating to a metallic state when the condition $2w>U$ is satisfied.

The results obtained are compared with some experimental data for narrow–band materials.