

МОДЕЛЬ ВУЗЬКОЗОННОГО МАТЕРІАЛУ З ЕЛЕКТРОННО–ДІРКОВОЮ АСИМЕТРІЄЮ

Л. Дідух

Тернопільський державний технічний університет імені І. Пулюя
Україна, UA-282001, Тернопіль, вул. Руська, 56

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

(Отримано 3 січня 1996)

Обґрунтована принципова потреба узагальнення моделі Габбарда для опису особливостей фізичних властивостей матеріалів з вузькими енергетичними зонами і запропонована модель вузькозонного матеріалу, особливістю якої є врахування двох типів кореляційного переносу електронів (зумовленого електронно–електронною взаємодією). Однією із відмінностей гамільтоніана моделі від гамільтоніана Габбарда і його узагальнень є наявність концентраційно–залежного інтеграла переносу. Для випадків слабких і сильних внутрішньоатомних взаємодій гамільтоніан моделі зображений у формі ефективного гамільтоніана, який узагальнює відомі форми ефективних гамільтоніанів. Ефективні інтеграли переносу дірок і двійок є концентраційно залежними. У цьому випадку має місце електрон–діркова асиметрія (на противагу електронно–дірковій симетрії, яка характерна для моделі Габбарда). Досліджено перехід діелектрик–метал. Показано, що специфіка моделі може привести до наслідків, які принципово відрізняються як від результатів зонної теорії, так і стандартних результатів моделі Габбарда. У цьому зв'язку розглянуті деякі застосування запропонованої моделі до пояснення особливостей фізичних властивостей систем з вузькими зонами провідності.

Ключові слова: вузькі зони провідності, модельний гамільтоніан, кореляційний перенос, електрон–діркова асиметрія.

PACS number(s): 71.10 Fd

I. ВСТУП

Сьогодні немає сумнівів, що особливості фізичних властивостей систем з вузькими енергетичними зонами зумовлені міжелектронними взаємодіями, важливість яких була обґрунтована в класичних працях С. Шубіна і С. Вонсовського [1], М. Боголюбова [2], Н. Мотта [3]. Сучасний етап досліджень пов'язаний насамперед з працями Дж. Габбарда [4] і П. Андерсона [5], в яких показано, що внутрішньоатомна кулонівська взаємодія кардинально модифікує енергетичний спектр систем з локалізованими магнетними моментами. Водночас, незважаючи на величезну кількість праць з дослідження вузькозонних систем, завдання побудови послідовної теорії електричних і магнетних властивостей вузькозонних матеріалів є одним із центральних у фізиці твердого тіла [6].

Нижче запропонована модель вузькозонного матеріалу, особливістю якої є послідовне врахування електронно–електронних взаємодій у системі орбітально невідроджених електронів, і розглянуто наслідки з цієї моделі (деякі з них суттєво відрізняються від наслідків з моделі Габбарда).

II. УЗАГАЛЬНЕНИЙ ВУЗЬКОЗОННИЙ ГАМІЛЬТОНІАН

Гамільтоніан системи s -електронів у Ваньє–зображенні має вигляд

$$H = -\mu \sum_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t(ij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} \quad (2.1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma, \sigma'}} J(ijkl) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma'}^+ \alpha_{l\sigma'} \alpha_{k\sigma},$$

де $\alpha_{i\sigma}^+$, $\alpha_{i\sigma}$ — електронні оператори народження і знищення на i -му центрі, $\sigma = \uparrow, \downarrow$, μ — хемічний потенціал, $n_{i\sigma} = \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma}$,

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

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

— матричні елементи, які описують відповідно електронні переходи між вузлами кристалічної ґратки за рахунок електрон–йонної взаємодії ($V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — потенціальна енергія електрона в полі йона в i -тому вузлі ґратки) та електронно–електронної взаємодії. Штрих біля другої суми у виразі (2.1) означає, що $i \neq j$.

Специфіка вузьких енергетичних зон дає змогу спростити гамільтоніан (2.1). Тут хвильові функції близькі до атомних $3d$ -функцій, 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, $J(iijj)$, $J(ijkk)$ — 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 гамільтоніані (2.1) матричними

елементами $J(iiii) = U$, $J(ijij) = V(ij)$ (тут і надалі беремо найближчих сусідів), $J(iijj) = T(ij)$, $J(ijkk)$ ($k \neq i$, $k \neq j$), $J(ijji) = J(ij)$; врахування $J(ij)$, величини другого порядку малості, є принципово необхідним для опису феромагнетизму в цій моделі в стані мотт–габбардівського діелектрика (див. далі). Тоді

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

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

Виділимо із (2.4) доданок

$$\sum'_{ijk} J(ikjk) \alpha_{i\sigma}^+ n_k \alpha_{j\sigma}$$

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

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

(узагальнення гамільтоніана Габбарда шляхом введення 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 від-

сутність 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 інтегралом переносу, залежним від концентрації електронів у зоні:

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

де

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

а $n = \langle n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \rangle$. Важливо зазначити, що цей перехід є точним у гомеоплярній 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, гамільтоніан (2.4) набуває остаточної форми

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

де

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

— ефективний інтеграл 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 $J(iiii)$, $J(ikjk)$, $J(ijji)$ 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 матеріалах з вузькими зонами провідності (ВЗП), так і для інтерпретації спостережуваних особливостей фізичних властивостей цих матеріалів [7–12].

Нехтування міжатомною обмінною взаємодією здавалося б виправдує, з одного боку, малість $J(ij)$ не тільки порівняно з U , але й з інтегралом 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 $|t(ij)| \gg J(ij)$), внесок в енергію системи від трансляційної частини енергії може виявитися меншим, ніж внесок від енергії міжатомної обмінної взаємодії. Справді,

в частково заповненій ВЗП (при $U \gg t(ij)$) 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 $\sim zn^2J$ (J — обмінний інтеграл між найближчими сусідами, z — кількість найближчих сусідів). Видно, що у ВЗП, близькій до половинного заповнення ($\delta \rightarrow 0$), 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 матеріалах з ВЗП.

Нарешті, нехтування кореляційним переносом (2.5) викликано 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 інтегралів 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 потенціалу (феромагнетного та зарядового впорядкування нема), то гамільтоніян (2.8) набуде вигляду

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

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

Як зазначалося, особливістю моделі матеріалу 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 матеріалів 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] кореляцій-

ний перенос (другого типу — за прийнятою тут термінологією) розглядають як взаємодію, за рахунок якої реалізується нефононний механізм надпровідності у матеріалах 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 інтеграл переходу у “підзоні дірок” повністю визначається ефективним інтегралом переносу, $t_{ij}(n)$, тоді як наближення Гартрі–Фока приводить до перенормування, позбавленого фізичного сенсу:

$$t_{ij}(n) \rightarrow t_{ij}(n) + nT(ij). \quad (2.11)$$

III. ЕФЕКТИВНІ ГАМІЛЬТОНІЯНИ МОДЕЛІ. ВИПАДКИ СЛАБКОЇ І СИЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

A. Слабка внутрішньоатомна взаємодія

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

$$n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = n_{\uparrow}n_{i\downarrow} + n_{\downarrow}n_{i\uparrow}, \quad (3.1)$$

$$\alpha_{i\sigma}^+ n_{i\bar{\sigma}} \alpha_{j\sigma} = n_{\bar{\sigma}} \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + \langle \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}},$$

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

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

де

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

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

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

Суттєва відмінність одночастинкового енергетичного спектра електронів, які описує (3.2), від спектра в моделі Габбарда (для слабкої взаємодії) полягає в залежності ефективного інтеграла 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 матеріалів типу антиферомагнетних металооксидів виконується умова $U \gg t(ij)$. 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 “конфігураційного” зображення за формулами [14, 15, 35]

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

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 $|2\rangle \equiv |\uparrow\downarrow\rangle$ на вузлі є два електрони з протилежними спінами (двійка), стан $|\sigma\rangle$ відповідає одноразово зайнятим вузлам. Маємо

$$H = H_0 + H_1 + H'_1 + H_{ex}, \quad (3.7)$$

де

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

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

$$H'_1 = \sum'_{ij\sigma} (t'_{ij}(n) (X_i^{\downarrow 0} X_j^{\uparrow 2} - X_i^{\uparrow 0} X_j^{\downarrow 2}) + e.c.), \quad (3.10)$$

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

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

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

$$t'_{ij}(n) = t_{ij}(n) + T(ij). \quad (3.13)$$

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

Величина H_1 описує переходи $|j\sigma\rangle$ -конфігурацій в $|i0\rangle$ -конфігурації і $|j\uparrow\downarrow\rangle$ -конфігурацій у $|j\sigma\rangle$ -конфігурації (сусідніх вузлів), які формують відповідно $(\sigma - 0)$ -підзону (“підзона дірок”) і $(\uparrow\downarrow - \sigma)$ -підзону — “підзону двійок” (аналогі “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 гамільтоніані (3.7) знехтувати міжатомними кулонівською і обмінною взаємодіями, то можна одержати гамільтоніан, операторний вираз якого має таку ж операторну структуру, що й гамільтоніан Габбарда, проте, на відміну від останнього, де інтеграли переносу в $\sigma - 0$ - і $\uparrow\downarrow - \sigma$ -підзонах і “міжзонні” інтеграли 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 гамільтоніаном (3.7), і “двоконфігураційною моделлю” Ірхіна [23].

Враховуємо H'_1 за допомогою форми теорії збурень, запропонованої у [14]. Згідно з цим зробимо канонічне перетворення

$$\tilde{H} = e^s H e^{-s}, \quad (3.14)$$

де

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

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

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H_0 + H_1 + H'_1 + H_{ex} + [SH_0] \\ &+ [SH_1] + [SH'_1] + \frac{1}{2} [S[SH_0]]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Прийmemo умову вилучення “активаційних” процесів

$$H'_1 + [SH_0] = 0. \quad (3.17)$$

Якщо врахувати міжатомну кулонівську взаємодію в наближенні середнього поля, то

$$L(ij) = t'_{ij}(n)/\Delta, \quad (3.18)$$

де

$$\Delta = U - V + zV (\langle X_i^0 \rangle + \langle X_i^2 \rangle) \quad (3.19)$$

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

Складові комутатора $[SH_1]$ мають операторну структуру подібну до структури H' , але з “інтегралами переносу” другого порядку малості; в наближенні, яке розглядаємо, вони не роблять внеску в \tilde{H} . Отже, для випадку, коли $(\sigma - 0)$ - і $(\uparrow\downarrow - \sigma)$ -підзони розділені енергетичною щільною і $|t'_{ij}(n)| \ll \Delta$ вихідний гамільтоніан (2.5) можна зобразити у вигляді

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

де

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

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

Тут

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

інтеграл непрямого (через полярні стани) обміну,

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

інтеграл 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 інтегралом 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 надобмінном 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 інтегралів переносу в $\sigma-0$ - і $\uparrow\downarrow-0$ -підзонах, по-друге, відмінністю між собою названих інтегралів переносу (відсутність електронно-діркової симетрії, див. п. 4), по-третє, нестандартною формою інтегралів надобміну і надпереносу (наявність концентраційної залежності в інтегралах переносу, вираз (3.19) для Δ). У модифікованій таким чином $t - J$ -моделі, зокрема, умови для реалізації високі температур надпровідного переходу виявляються більш сприятливими, ніж у близькій за формою моделі Спалєка [26]. Перелічені особливості ЕГ моделі виявляються корисними для інтерпретації особливостей фізичних властивостей вузькозонних матеріалів (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 щільності 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 щільності в тривимірному випадку для будь-яких співвідношень між w і U — одна з найсерйозніших вад наближення Габбард-1 [4]. Вважається, що проблему енергетичної щільності 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 варіанта методу наближеного вторинного квантування в узагальненому наближенні Гартрі–Фока [29].

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

Введемо одноелектронну функцію Гріна

$$G_{pp'}^\sigma(E) = \ll \alpha_{p\sigma} | \alpha_{p'\sigma}^+ \gg \quad (4.1)$$

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

Рівняння для функції Гріна $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$ є таке:

$$(E + \mu) \ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} \langle X_p^\sigma + X_p^0 \rangle + \ll [X_p^{0\sigma}, H_1] | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + [X_p^{0\sigma}, H_1'] | X_{p'}^{\sigma 0} \gg. \quad (4.2)$$

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

$$[X_p^{0\sigma}, H_1] = \sum_j \epsilon^\sigma(pj) X_j^{0\sigma}, \quad (4.3)$$

$$[X_p^{0\uparrow}, H_1'] = \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj) X_j^{\bar{\sigma}2}, \quad (4.4)$$

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

$$(E + \mu) \ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} \langle X_p^\sigma + X_p^0 \rangle + \sum_j \epsilon^\sigma(pj) \ll X_j^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \epsilon_1^\sigma(pj) \ll X_j^{\bar{\sigma}2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg. \quad (4.5)$$

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

$$\begin{aligned} \epsilon^\sigma(pk) [X_k^\sigma + X_k^0] &= [X_p^\sigma + X_p^0] [X_k^\sigma + X_k^0] t_{pk}(n) + X_k^{\sigma\bar{\sigma}} X_p^{\bar{\sigma}\sigma} t_{pk}(n) \\ &- \delta_{pk} \sum_j t_{kj}(n) X_k^{\bar{\sigma}0} X_j^{0\bar{\sigma}} + \delta_{pk} \sum_j \tilde{t}_{jp}(n) X_j^{2\sigma} X_k^{\sigma 2} - X_k^{20} X_p^{02} \tilde{t}_{kp}(n), \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1^\sigma(pk) [X_k^{\bar{\sigma}} + X_k^2] &= - [X_p^{\bar{\sigma}} + X_p^2] [X_k^{\bar{\sigma}} + X_k^2] t'_{pk}(n) + X_p^{\bar{\sigma}\sigma} X_k^{\sigma\bar{\sigma}} t'_{pk}(n) \\ &- \delta_{pk} \sum_j t'_{jk}(n) X_j^{\bar{\sigma}0} X_k^{0\bar{\sigma}} + \delta_{pk} \sum_j t'_{pj}(n) X_k^{2\sigma} X_j^{\sigma 2} - X_k^{20} X_p^{02} t'_{pk}(n). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подібно до цього рівняння для функції Гріна $\ll X_p^{\bar{\sigma}2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$ можна записати як

$$(E + \mu - U) \ll X_p^{\bar{\sigma}2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg = \sum_j \tilde{\epsilon}^\sigma(pj) \ll X_j^{\bar{\sigma}2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg + \sum_j \tilde{\epsilon}_2^\sigma(pj) \ll X_j^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg, \quad (4.8)$$

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 Гріна $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$ і $\ll X_p^{\bar{\sigma}2} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$. Задача зводиться в результаті до відшукування 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 ($n = 1$, $U \rightarrow \infty$) 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 “нефононої” надпровідності [31].

Реалізація запропонованого 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

$$X_i^{kl} = \alpha_{ik}^+ \alpha_{il}, \quad (4.9)$$

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

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

$$\langle \alpha_{i0}^+ \alpha_{i0} \rangle = \langle \alpha_{i2}^+ \alpha_{i2} \rangle = c. \quad (4.10)$$

Фізична ідея, на якій ґрунтується запропоноване 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” слабо перекриваються) $|\sigma\rangle$ -стани (гомеополярна підсистема) можна розглядати як своєрідне класичне поле; в цьому ж наближенні оператори народження і знищення $|0\rangle$ - і $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станів також зображаються відповідними квазікласичними виразами. Важливим моментом реалізації цієї ідеї у запропонованому підході є те, що, на відміну від традиційного підходу в полярній моделі (в якій у вихідному гамільтоніані 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

$$\begin{aligned} \alpha_{i\sigma}^+ &= \alpha_{i\sigma} = \left(\frac{1-2c}{2} \right)^{1/2}, \\ \alpha_{i0}^+ &= \alpha_{i0} = \alpha_{i2}^+ = \alpha_{i2} = c^{1/2} \end{aligned} \quad (4.11)$$

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

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= (1-2c)t(\mathbf{k}), \\ \epsilon_1(\mathbf{k}) &= -2ct(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.12)$$

де $t(\mathbf{k})$ — фур'є-компонента інтеграла переносу $t(ij)$. Фур'є-компонента функції Гріна $\ll X_p^{0\sigma} | X_{p'}^{\sigma 0} \gg$ визначається тепер із системи рівнянь (4.5) і (4.8) ($\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})$, $\epsilon_2(\mathbf{k}) = \epsilon_1(\mathbf{k})$):

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

де

$$\begin{aligned} E_{1,2}(\mathbf{k}) &= -\mu + \frac{U}{2} + (1-2c)t(\mathbf{k}) \\ &\mp \frac{1}{2} (U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Подібно до цього визначають і три інші складові одноелектронної функції Гріна (4.1). В підсумку од-

ноелектронна функція Гріна

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

де

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} - \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}}, \\ B_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} + \frac{2ct(\mathbf{k})}{(U^2 + (4ct(\mathbf{k}))^2)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

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

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

(для $2w > U$).

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

Із виразів (4.15) видно, що енергетична щілина

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

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

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

якщо ж $c > c_0$, то реалізується діелектричний стан. Отже, запропонований 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 $\sigma=0$ і $\uparrow\downarrow-\sigma$ розділені щілиною ΔE . Тоді при температурах $kT \ll \Delta E$ можна обмежитися розглядом лише нижньої, $\sigma=0$ -підзони. Стан такої системи (легований мотт-габбардівський діелектрик — ЛМГД) буде описувати тоді ЕГ (2.20), в якому потрібно прийняти, що вирази, які відповідають переносу $|\uparrow\downarrow\rangle$ -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 інтегралів переходу в σ -0- і $\uparrow\downarrow$ - σ -підзонах. У пропонуваній моделі інтеграли 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 МАТЕРІАЛІВ

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)

$$E_3 = - \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \langle \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^+ \alpha_{\mathbf{k}\sigma} \rangle - \nu U, \quad (6.1)$$

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 щільна збільшується при заданих U і w (сталій тиску) 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 $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 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 фотоэффект. 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 фотоэффекту 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 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_3$ [34, с. 416].

4. Концентраційна залежність енергії активації. За рахунок концентраційної залежності параметрів енергетичного спектра в σ -0 і $(\uparrow\downarrow)$ - σ -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 $(\uparrow\downarrow)$ - σ -підзон стосовно інших актуальних зон можливе як збільшення енергії активації, так і зменшення. Така різка зміна енергії активації справді спостерігається у сполуках $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [34, с. 485] та $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [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 “Condensed 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 эффекты 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 теор. 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. Hirsch, Physica B **163**, 291 (1990).
- [21] Л. Д. Дидух, Препринт Ін-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. V. 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. Круничка, *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

$$H = \sum'_{ij\sigma} t_{ij}(n) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum'_{ij\sigma} (J(iij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + h.c.) \\ + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} J(ijji) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{j\sigma'}^+ \alpha_{i\sigma'} \alpha_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum'_{ij\sigma\sigma'} J(ijij) \alpha_{i\sigma}^+ \alpha_{i\sigma} \alpha_{j\sigma'}^+ \alpha_{j\sigma'}$$

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, $n = \langle n_{i\sigma} \rangle$,

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

$t(ij)$, $J(ijkl)$ 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

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

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.