

**Л. Дідух, докт. фіз.-мат. наук; Ю. Скоренький, канд. фіз.-мат. наук;  
О. Крамар, канд. фіз.-мат. наук; Ю. Довгоп'ятий**

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## **КОРЕЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ВУЗЬКИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗОНАХ. I. ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР МОДИФІКОВАНОЇ ФОРМИ ПОЛЯРНОЇ МОДЕЛІ**

*В роботі досліджено ефекти міжелектронних взаємодій у вузьких енергетичних зонах в рамках модифікованої форми полярної моделі кристалу. Ця модель враховує як внутрішньоатомну кулонівську взаємодію електронів, міжатомні кулонівську та обмінну взаємодії, так і корельований перенос електронів. Встановлено, що корельований перенос є причиною електрон-діркової асиметрії електричних властивостей вузькозонних матеріалів. З використанням варіанту узагальненого наближення Гартрі-Фока розраховано одноелектронну функцію Гріна та квазічастинковий енергетичний спектр. Пояснено перехід метал-діелектрик при підвищенні температури.*

**L. Didukh, Yu. Skorenkyu, O. Kramar, Yu. Dovhopaty**

## **CORRELATION EFFECTS IN NARROW ENERGY BANDS. I. ENERGY SPECTRUM OF MODIFIED FORM OF POLAR MODEL**

*The electron correlations in narrow energy bands are examined within the framework of the modified form of polar model. This model takes into account both intra-atomic and inter-atomic Coulomb correlations, interatomic exchange and correlated hopping of electrons. The correlated hopping is shown to cause the electron-hole asymmetry of electric properties of narrow band materials. Using a variant of generalized Hartree-Fock approximation the single-electron Green function and quasi-particle energy spectrum of the model are calculated. The metal-insulator transition at increase of temperature is explained.*

### **1. ВСТУП**

Полярна модель кристалу, розвинута на основі піонерської роботи Шубіна та Вонсовського [1], виявилася надзвичайно багатою за своїм фізичним змістом. В рамках полярної моделі було передбачено існування систем із зарядовим впорядкуванням та безщілинних напівпровідників, вперше сформульовано критерій переходу діелектрик - метал, запропоновано пояснення дробовості атомного магнітного моменту в перехідних 3d-металах, показано можливість непрямої (через полярні стани) обмінної взаємодії. Модель Габбарда [2], яка сьогодні служить стандартною моделлю для опису сильних міжелектронних взаємодій, є частковим випадком полярної моделі. Ідея конфігураційного представлення [3] (в полярній моделі конфігураціями вузла є гомеополарні стани, дірки та двійки) виявилася досить плідною при дослідженні широкого класу матеріалів з унікальними електричними та магнітними властивостями, зокрема оксидів, сульфідів та селенідів перехідних та рідкоземельних елементів. Проте, безпосереднє застосування методу, запропонованого у роботі [1], до вирішення конкретних задач в багатьох випадках виявилось малоефективним. По-перше, – через труднощі, пов'язані із „конструюванням” ефективних гамільтоніанів у кожній конкретній моделі, оскільки алгоритм переходу від електронного до конфігураційного представлення не був встановлений; такий перехід навіть у найпростішому випадку s-зони був надто громіздким. Другою причиною недієвості полярної моделі в її первісній формі була неконтрольованість наближень, покладених в основу моделі, насамперед постулювання комутаційних співвідношень (бозе-типу) для операторів вузлових збуджень та заміна певних операторів c-числами (в такий спосіб отримувалася гамільтоніан моделі у „газовому” наближенні). Недоліком моделі було і те, що накладалося обмеження – середнє число електронів на вузол дорівнювало одиниці; цим обмежується застосовність моделі до широкого класу матеріалів – легованих мотт-

габбардівських діелектриків. Отже, хоча полярна модель і виявилася надзвичайно цінною в евристичному плані, питання щодо математичної природи конфігураційного представлення не було вирішене. Це зумовлювало і відсутність ефективних методів математичного опрацювання модельних гамільтоніанів (у конфігураційному представленні) в рамках традиційної форми полярної моделі. Вказані вище недоліки були частково усунуті в „новій формі полярної моделі” Глаубермана – Владімірова – Стасюка [4-6], де був розроблений строгий алгоритм переходу від електронних операторів до так званих „операторів елементарних вузлових збуджень”. Для останніх було встановлено точні комутаційні співвідношення двох типів: квазібозевські та квазіферміївські. Проте, форма полярної моделі, представлена у роботах [4-6], має той недолік, що оператори вузлових збуджень будуються над певним постульованим „фоном” і, внаслідок цього, підхід, запропонований у цитованих вище роботах, застосовний лише для випадку феромагнітних діелектриків. Математична природа конфігураційного представлення полярної моделі була з’ясована в роботах [7-9]. У першій з цих робіт були введені оператори переходу (тепер відомі як оператори Габбарда), а в роботах [8,9] було вперше встановлено зв’язок між електронним та конфігураційним представленнями (в роботі [8] використовувалися інші позначення, тут ми вживаємо позначення, прийняті в сучасній літературі):

$$a_{is}^+ = X_i^{s0} - \eta_s X_i^{2s}, \quad (1)$$

де  $a_{is}^+$  – оператор народження електрона зі спіном  $s$  ( $s=\uparrow, \downarrow$ ) на  $i$ -тому вузлі ґратки,  $X_i^{kl}$  – оператор переходу вузла  $i$  із стану  $|l\rangle$  в стан  $|k\rangle$ , можливі стани – дірка  $|0\rangle$ , двійка  $|2\rangle$  та однократно зайняті електронами стани  $|\uparrow\rangle$  та  $|\downarrow\rangle$ ,  $\eta_s = 1$  для  $s=\uparrow$  та  $\eta_s = -1$  для  $s=\downarrow$ . Оператор переходу є не що інше як добуток відповідних операторів Шубіна-Вонсовського  $X_i^l = \alpha_{i\gamma}^+ \alpha_{i\delta}$  (див. у цьому зв’язку роботу [10]). Комутаційні співвідношення для пар операторів Шубіна-Вонсовського є ідентичними до комутаційних співвідношень для відповідних операторів Габбарда. Цей факт ставить крапку у дискусії про статистику операторів Шубіна-Вонсовського. Відмітимо при цьому, що алгебра операторів Шубіна-Вонсовського є „багатшою” від алгебри операторів Габбарда; їм можна приписати як фермі- так і бозе-характер (див. для прикладу, роботу [10]). Хоча гамільтоніан полярної моделі у конфігураційному представленні і виглядає дещо громіздким, для систем з сильними внутрішньоатомними кулонівськими взаємодіями таке представлення значно спрощує математичний опис, оскільки основний параметр – внутрішньоатомна кулонівська взаємодія – має діагональну форму. Математичному опрацюванню гамільтоніана полярної моделі різними методами було присвячено ряд робіт; зазначимо тут роботи [10-14] в контексті подальших досліджень кореляційних ефектів у вузькозонних матеріалах. В рамках цього підходу була розвинута ефективна форма теорії збурень [8,9] (загальноприйнята сьогодні), сформульовано ефективний гамільтоніан, запропонована узагальнена  $t$ - $J$  модель.

В цій частині роботи дано формулювання модифікованої форми полярної моделі, розраховано одночастинкові функцію Гріна та енергетичний спектр та на цій основі пояснено перехід метал діелектрик у напівзаповненій зоні при зростанні температури.

## 2. МОДИФІКОВАНА ФОРМА ПОЛЯРНОЇ МОДЕЛІ

Габбардівський центр (вузол) може знаходитися в одному із чотирьох станів (в моделі орбітально невиродженої енергетичної зони), які відображені на рис. 1.

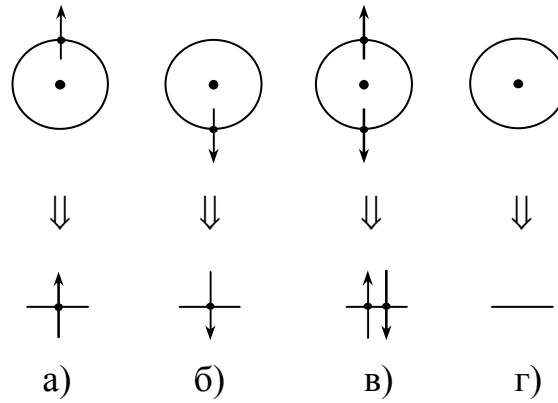


Рисунок 1 – Можливі стани габбардівського s-центра: а) – на вузлі знаходиться електрон зі спіном  $s=\uparrow$ ; б) – на вузлі є електрон зі спіном  $s=\downarrow$ ; в) – на вузлі два електрони з протилежними спінами („двійка” або „дублон”); г) – на вузлі відсутні електрони („дірка” або „голон”)

Міжелектронні взаємодії у вузьких енергетичних зонах описуються в представленні хвильових функцій Ванье за допомогою матричних елементів типу

$$J(ijkl) = \int \int \phi^*(r - R_i) \phi(r - R_k) \frac{e^2}{|r - r'|} \phi^*(r' - R_j) \phi(r' - R_l) dr dr'. \quad (2)$$

Для адекватного опису кореляційних ефектів у вузькозонних матеріалах гамільтоніан електронної підсистеми повинен бути узагальнений врахуванням впливу заселеності вузлів ґратки на процеси переносу (див. у цьому зв'язку роботу [10]). Корельований перенос можна представити у вигляді двох доданків: корельованого переносу першого типу і корельованого переносу другого типу. На рис. 2 представлені процеси, які відповідають корельованому переносу другого типу.

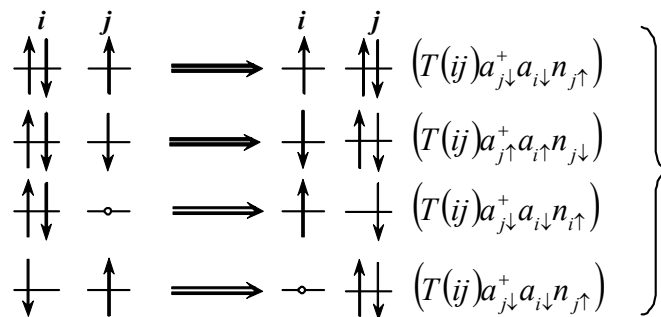


Рисунок 2 – Приклади процесів, які відповідають корельованому переносу другого типу.  $i, j$  – вузли, між якими здійснюються переходи.  $T(ij)=J(iij)$  – інтеграл корельованого переносу другого типу

Характерна властивість переходів другого типу та, що вони відбуваються за участю двократно зайнятих вузлів (це приводить до відсутності електрон-діркової симетрії у вузьких зонах провідності та низки важливих відмінностей даної моделі від запропонованих раніше).

Корельований перенос електронів першого типу, на відміну від другого, не залежить від заселеності вузлів, між якими здійснюється перенос, а лише від заселеності інших вузлів (які оточують дані вузли). Можна врахувати останнє як своєрідне середнє поле, що корелює перенос (першого типу) електронів. У згоді із цим представимо  $\sum_{\substack{ijs \\ k \neq i, k \neq j}} J(ikjk) n_k a_{is}^+ a_{js}$  у формі “стандартного” переносу з ефективним

інтегралом переносу, залежним від концентрації електронів у зоні:

$$\sum_{\substack{ijs \\ k \neq i, k \neq j}} 'J(ikjk) n_k a_{is}^+ a_{js} \rightarrow \sum_{ijs} 'T_1(ij) a_{is}^+ a_{js}, \quad (3)$$

де

$$T_1(ij) = n \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} 'J(ikjk). \quad (4)$$

Гамільтоніан модифікованої форми полярної моделі в електронних операторах має вигляд [10]:

$$H = -\mu \sum_{is} a_{is}^+ a_{is} + \sum_{ijs} 't_{ij}(n) a_{is}^+ a_{js} + \sum_{ijs} '(T(ij) a_{is}^+ a_{js} n_{i\bar{s}} + e.c.) + \\ + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{ijs s'} 'J(ij) a_{is}^+ a_{js'}^+ a_{is'} a_{js} + \frac{1}{2} \sum_{ijs s'} 'V(ij) n_{is} n_{js'}, \quad (5)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал,

$$t_{ij}(n) = t(ij) + n \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} J(ikjk) \quad (6)$$

- інтеграл переносу між найближчими сусідніми вузлами, залежний від концентрації електронів  $n$ ,  $U=J(iiii)$  – енергія внутрішньоатомного кулонівського відштовхування,  $V(ij)=J(ijij)$  описує міжатомну кулонівську взаємодію ( $i$  та  $j$  позначають найближчі сусідні вузли),  $T(ij)=J(iijj)$  описує вплив заселеності вузлів на процеси переносу (корельований перенос другого типу),  $J(ij)=J(ijji)$  – енергія міжатомної обмінної взаємодії, що має феромагнітний характер. Нехтуючи всіма матричними елементами у виразі (5) крім  $t(ij)$  та  $U$ , можна отримати гамільтоніан Габбарда.

Використовуючи вираз (1), запишемо гамільтоніан системи корельованих електронів у представленні  $X_i^{kl}$  операторів Габбарда:

$$H = H_0 + H_{tr} + H'_{tr} + H_{ex} \quad (7)$$

$$H_0 = -\mu \sum_{is} (X_i^s + X_i^2) + U \sum_i X_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} V(ij) (1 - X_i^0 + X_i^2) (1 - X_j^0 + X_j^2), \\ H_{tr} = \sum_{ij} 't_{ij}(n) X_i^{s0} X_j^{0s} + \sum_{ijs} 't'_{ij}(n) X_i^{2s} X_j^{s2}, \\ H'_{tr} = \sum_{ijs} '(t'_{ij}(n) \eta_s X_i^{s0} X_j^{\bar{s}2} + e.c.), \\ H_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{ijs} 'J(ij) ((X_i^s + X_i^2)(X_j^s + X_j^2) + X_i^{\bar{s}\bar{s}} X_j^{\bar{s}\bar{s}}).$$

Тут процеси трансляції дірок та двійок описуються різними інтегралами переносу,  $t_{ij}(n) = (1 - \tau_1 n) t_{ij}$  та  $t'_{ij}(n) = (1 - \tau_1 n - 2\tau_2) t_{ij}$  відповідно;  $t''_{ij}(n) = (1 - \tau_1 n - \tau_2) t_{ij}$  – інтеграл переносу, який описує процеси парного народження та знищення двійок і дірок; параметри корельованого переносу  $\tau_2$  і  $\tau_1$  описують відповідно вплив заселеності вузлів, включених в процеси переносу, та найближчих сусідніх вузлів. Важливо, що інтеграли переносу залежать від концентрації електронів, причому тут маємо електрон-діркову асиметрію (випадки  $n < 1$  і  $n > 1$  нееквівалентні). За допомогою гамільтоніана (7) можна досліджувати вплив носіїв струму на магнітні характеристики системи. Такий підхід є найбільш зручним при вивченні дестабілізуючого впливу переносу електронів на той або інший тип електронного впорядкування (антиферомагнетизм, зарядове та орбітальне впорядкування).

Конфігураційне представлення є особливо корисним при дослідженні вузькозонних систем при виконанні умови  $U \gg w$  (тут  $2w = 2z|t(ij)|$  - ширина енергетичної підзони,  $z$  – число найближчих сусідів до вузла). У цьому випадку система може знаходитися як у стані мотт-габбардівського діелектрика (при  $n=1$ ), так і левоганого мотт-габбардівського діелектрика (при  $n \neq 1$ ). З використанням відповідної форми теорії збурень [8] гамільтоніан (7) може бути переписаний у вигляді ефективного

гамільтоніану (ЕГ), який зручний для подальшого математичного опрацювання. У цьому випадку можливий перехід до відомої  $t$ - $J$  моделі (див. огляд [11], а також роботи [8,15], де була вперше сформульована сучасна форма  $t$ - $J$  моделі). Здійснивши канонічне перетворення у формі, запропонованій в роботі [10], отримуємо гамільтоніан у вигляді:

$$\tilde{H} = H_0 + H_{tr} + H_{ex} + \tilde{H}_{ex} + \tilde{H}_{tr-ex}, \quad (8)$$

де

$$\tilde{H}_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{ijs} \tilde{J}(ij) (X_i^s X_j^{\bar{s}} - X_i^{s\bar{s}} X_j^{\bar{s}s} - X_i^2 X_j^0),$$

$$\tilde{H}_{tr-ex} = -\frac{1}{2} \sum_{ijk} J(ijk) (X_i^{s0} X_j^{\bar{s}} X_k^{0s} - X_i^{s0} X_j^{\bar{s}s} X_k^{0\bar{s}} + X_i^{2s} X_j^{\bar{s}} X_k^{\bar{s}2} - X_i^{2s} X_j^{\bar{s}} X_k^{s2}).$$

Тут  $\tilde{J}(ij) = 2(t'_{ij}(n))^2 / \Delta$  – інтеграл непрямого обміну (через полярні стани),  $J(ijk) = 2(t'_{ij}(n)t'_{jk}(n)) / \Delta$  – інтеграл непрямого переносу,  $\Delta = U - V + zV(\langle X_i^0 \rangle + \langle X_i^2 \rangle)$ . Відмінностями ЕГ (8) від інших форм  $t$ - $J$  моделі [16,17] є наявність концентраційної залежності інтегралів переносу у нижній та верхній підзонах, зумовлена цим електрон-діркова асиметрія та особлива форма концентраційно залежних інтегралів надобміну та надпереносу. Згадані вище особливості модельного ЕГ є корисними при інтерпретації фізичних властивостей вузькозонних матеріалів.

Маючи на увазі застосування ЕГ (8) для опису властивостей матеріалів із вузькими зонами, насамперед тих, які виділяють ці матеріали в особливий клас речовин, обговоримо коротко можливості, закладені у ЕГ (8).

1) Проблема феромагнетизму у вузьких зонах провідності. В  $t$ - $J$ -моделі феромагнетизм стабілізується за рахунок трансляційного механізму. Вважаючи, що останній справді реалізується у ВЗП, потрібно мати на увазі, що при  $n \rightarrow 1$  внесок в енергію системи від “трансляційного феромагнетизму”  $\sim (1-n)w$ , і є малим в порівнянні із внеском від міжатомної обмінної взаємодії, таким чином опис феромагнетизму нелегованих феромагнітних діелектриків лежить за межами  $t$ - $J$ -моделі.

2) Антиферомагнетизм. У вузьких зонах провідності антиферомагнетизм стабілізується непрямою обмінною взаємодією, а трансляційний рух носіїв заряду (у розглядуваній моделі – дірок) відіграє дестабілізуючу роль. З цього погляду (7) та (8) адекватно описують фізичну картину. Проте, якщо в  $t$ - $J$ -моделі умову антиферомагнітного впорядкування якісно можна задати нерівністю (для випадку просторово однорідного розподілу заряду)  $(1-n)t \lesssim J$  або  $(1-n)U \lesssim t$ , то в моделі, яка описується гамільтоніаном (8), вона матиме вигляд  $(1-n)t(n)U < (t'(n))^2$ , і оскільки  $t'(n) < t(n)$ , то критичні концентрації дірок, при яких зникає антиферомагнетизм, в обох моделях можуть бути суттєво різні. Друга причина відмінності моделей стосовно опису антиферомагнетизму у вузьких зонах полягає в тому, що ЕГ (8) допускає можливість переносу заряду всередині підграток (що не дестабілізує антиферомагнетизм).

3) Зарядове впорядкування. Гамільтоніан (8) дозволяє вивчати зарядовпорядковані системи – системи із періодичним розподілом заряду у вузлах кристалічної ґратки [18-20]. При цьому в рамках єдиного підходу можна розглядати співіснування зарядового впорядкування і антиферомагнетизму у фазах Магнелі  $V_nO_{2n-1}$  [21].

4) Надпровідність. Вважається, що в системі, яка описується  $t$ - $J$ -гамільтоніаном можуть існувати надпровідні кореляції, зумовлені непрямою (антиферомагнітною) взаємодією, якщо концентрація дірок більша від їх критичної концентрації, при якій зникає антиферомагнетизм. У цьому зв'язку вкажемо на можливість існування додаткового механізму надпровідності, зумовленого непрямым переносом дірок, який також можна інтерпретувати як перенос “гомеополярних пар” [22].

### 3. ПЕРЕХІД МЕТАЛ- ДІЕЛЕКТРИК ПРИ ЗРОСТАННІ ТЕМПЕРАТУРИ

Серед спостережуваних у вузькозонних матеріалах переходів метал-діелектрик (ПМД) особливий інтерес становлять переходи з парамагнітного металічного у парамагнітний діелектричний стан при зростанні температури, котрі, зокрема, реалізуються у системах  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  та  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  [21,23]. У цих системах реалізується також ПМД під дією зовнішнього тиску.

Розглянемо електронну систему, що описується гамільтоніаном (7), у випадку проміжних значень кулонівської взаємодії ( $U \sim w(n)$ , де  $w$  є напівширина зони провідності) і введемо одночастинкову функцію Гріна

$$\langle\langle a_{p\uparrow} | a_{p'\uparrow} \rangle\rangle = \langle\langle X_p^{0\uparrow} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle - \langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle - \langle\langle X_p^{0\uparrow} | X_{p'}^{2\downarrow} \rangle\rangle + \langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_{p'}^{2\downarrow} \rangle\rangle. \quad (9)$$

Функції  $\langle\langle X_p^{0\uparrow} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle$  та  $\langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle$  задовільняють рівнянням руху

$$\begin{aligned} (E + \mu) \langle\langle X_p^{0\uparrow} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle &= \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} \langle X_p^{\uparrow} + X_p^0 \rangle + \langle\langle [X_p^{0\uparrow}, H_{tr}] | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle + \langle\langle [X_p^{0\uparrow}, H'_{tr}] | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle, \\ (E + \mu - U) \langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle &= \langle\langle [X_p^{\downarrow 2}, H_{tr}] | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle + \langle\langle [X_p^{\downarrow 2}, H'_{tr}] | X_{p'}^{\uparrow 0} \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

де  $[A,B]=A \cdot B - B \cdot A$ . Для отримання замкнутої системи рівнянь ми використаємо двополусне наближення [12,13]. Припустимо, що у рівнянні (10)

$$[X_p^{0\uparrow}, H_{tr}] = \sum_j \varepsilon(pj) X_j^{0\uparrow}, \quad [X_p^{\downarrow 2}, H_{tr}] = \sum_j \tilde{\varepsilon}(pj) X_j^{\downarrow 2}, \quad (11)$$

де  $\varepsilon(pj)$  та  $\tilde{\varepsilon}(pj)$  - неоператорні вирази, які розрахуємо за методом роботи [10]. Для половинного заповнення (концентрація електронів  $n=1$ ) в парамагнітному стані маємо:

$$\varepsilon(pj) = (1 - 2d + 2d^2) t_{pj} - 2d^2 \tilde{t}_{pj}, \quad (12)$$

$$\tilde{\varepsilon}(pj) = (1 - 2d + 2d^2) \tilde{t}_{pj} - 2d^2 t_{pj}, \quad (13)$$

де  $d = \langle X_p^2 \rangle$  - концентрація подвійно зайнятих вузлів.

Доданки у рівнянні (10), які описують процеси парного народження та знищення дірок та двійок, можна врахувати в наближенні середнього поля. Таким чином отримаємо замкнену систему рівнянь. Застосовуючи аналогічну процедуру до рівнянь для функцій  $\langle\langle X_p^{0\uparrow} | X_s^{2\downarrow} \rangle\rangle$  та  $\langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_s^{2\downarrow} \rangle\rangle$  після Фур'є-перетворення отримуємо функцію Гріна

$$\begin{aligned} G_k^{\Gamma} &= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{A_k^{\Gamma}}{E - E_1(k)} + \frac{B_k^{\Gamma}}{E - E_2(k)} \right), \\ A_k^{\Gamma} &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{t'(\vec{k})}{E_2(\vec{k}) - E_1(\vec{k})} \right), \quad B_k^{\Gamma} = 1 - A_k^{\Gamma}, \end{aligned} \quad (14)$$

де

$$E_{1,2}(\vec{k}) = -\mu + \frac{U}{2} + (1-2d) \frac{t(\vec{k}) + \tilde{t}(\vec{k})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left[ U - (t(\vec{k}) - \tilde{t}(\vec{k})) (1-2d+4d^2) \right]^2 + (t'(\vec{k}))^2} \quad (15)$$

- енергетичний спектр системи,  $t(\vec{k})$ ,  $t'(\vec{k})$ ,  $\tilde{t}(\vec{k})$ , - Фур'є-образи інтегралів переносу  $t_{ij}$ ,  $t'_{ij}$ ,  $\tilde{t}_{ij}$ , відповідно. Одночастинкова функція Гріна (14) та енергетичний спектр (15) є точними в зонній та атомній границях і мають особливу залежність від концентрації полярних станів, що пояснює температурно-індукований перехід до діелектричного стану в системах  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  та  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ . Рівняння (15) дозволяє розрахувати ширину енергетичної щілини як різницю енергій між дном верхньої та вершиною нижньої габбардівських підзон:

$$\Delta E = -2w(1-2d)(1-\tau_1-\tau_2) + \frac{Q_1+Q_2}{2}, \quad (16)$$

де

$$Q_{1,2} = \left( (U m 2\tau_2 C w)^2 + (1 - \tau_1 - 2\tau_2)^2 w^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad C = 1 - 2d + 4d^2.$$

Вираз (16) описує закриття енергетичної щілини в спектрі парамагнетика при критичному значенні  $\left(\frac{U}{w}\right)_c$ , коли ширина зони  $w$  зростає (під дією тиску або при легуванні). Цей вираз також відтворює точний результат для часткових випадків моделі [24].

При зростанні температури в металічному стані перекриття підзон зменшується і при деяких значеннях параметра  $\frac{U}{w}$  може відбуватися температурно-індукований перехід з металічного в діелектричний стан (див. рис. 3). Ширина щілини залежить від температури через концентрацію полярних станів, яку можна отримати з функції  $\langle\langle X_p^{\downarrow 2} | X_s^{2\downarrow} \rangle\rangle$ . Залежність  $d\left(\frac{U}{w}\right)$  зображена на рис. 4. Можна побачити, що при критичному значенні  $\left(\frac{U}{w}\right)_c$  нахил залежності  $d\left(\frac{U}{w}\right)$  змінюється; концентрація двійок залишається ненульовою при будь-яких скінченних  $\frac{U}{w}$ . Наші результати для  $d\left(\frac{U}{w}\right)$  при  $\tau_1=\tau_2=0$  в області ПМД добре узгоджуються з результатами роботи [25], які отримані в границі нескінченної розмірності простору та результатами методу композитних операторів [26].

Результати нашої роботи показують, що процеси корельованого переносу зменшують концентрацію полярних станів і зсувають точку переходу до менших значень  $\frac{U}{w}$ . На даний час систематичного дослідження ПМД в моделі Габбарда з корельованим переносом з використанням теорії динамічного середнього поля не існує. Таким чином, розвинений в роботах [10,13] підхід на даний час є найбільш зручним для дослідження особливостей електричних властивостей сполук перехідних металів з корельованим переносом в рамках модифікованої форми полярної моделі.

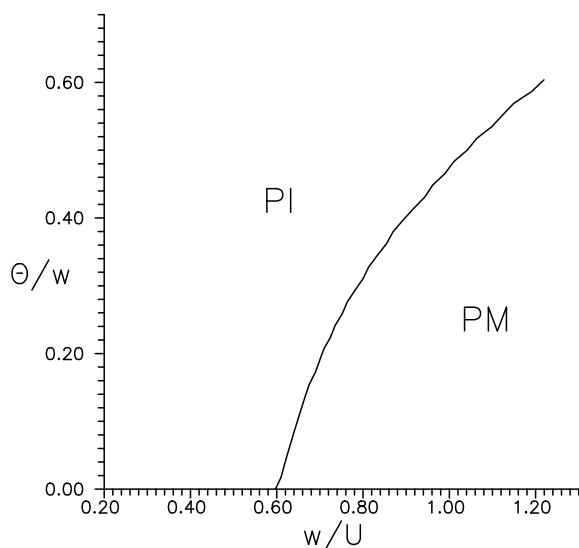


Рисунок 3 – Фазова діаграма переходу парамагнітний метал (PM)– парамагнітний діелектрик (PI)

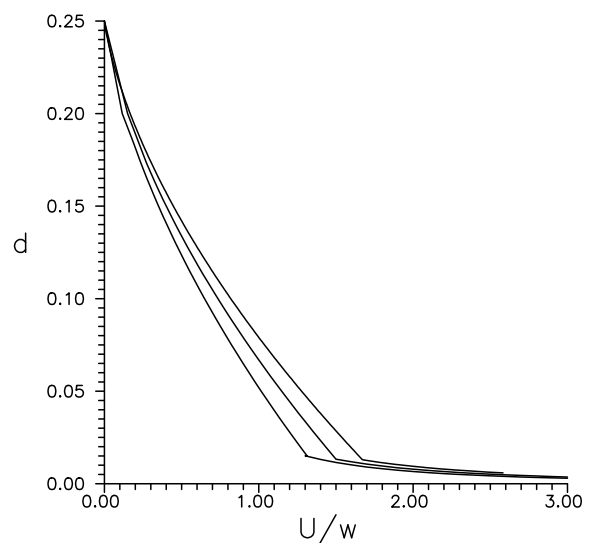


Рисунок 4 –Залежність концентрації полярних станів від величини внутрішньоатомної кулонівської взаємодії. Верхня крива відповідає  $\tau_2=0$ , середня крива  $\tau_2=0.1$ , нижня крива  $\tau_2=0.2$

### Висновки

У даній роботі сформульована модель для опису ефектів міжелектронних взаємодій у вузьких енергетичних зонах (модифікована форма полярної моделі кристалу). Особливістю запропонованої моделі є наявність у гамільтоніані двох типів корельованого переносу електронів; врахування відповідних матричних елементів у гамільтоніані є важливим як з точки зору послідовного опису міжелектронних взаємодій, так і для інтерпретації експериментальних даних для вузькозонних матеріалів (спостережуваної електрон-діркової асиметрії електричних властивостей). Отриманий енергетичний спектр є точним у зонній та атомній границях, є температурно-залежним, що дозволяє описати перехід із металічного у діелектричний стан, який спостерігається у системах  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  та  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  при зростанні температури. При цьому в енергетичному спектрі врахована електрон-діркова асиметрія.

Відмітимо, що гамільтоніан, сформульований в даній роботі, дозволяє розглядати стани з неоднорідним розподілом спінової та зарядової густини. Застосуванню розвинутого підходу до пояснення особливостей ферромагнітного впорядкування та транспортних властивостей вузькозонних систем буде присвячена друга частина роботи.

### Література

1. Schubin S., Wonsowsky S. On the electron theory of metals // Proc Roy. Soc. A, 1934. - vol. 145. – p.159-180.
2. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc., 1963. - vol. A276, - p. 238-257.
3. Самсонов В.Г., Прядко Л.Ф., Прядко И.Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М.: Наука, 1976.- 338 с.
4. Глауберман А.Е., Владимиров В.В., Стасюк И.В. Новая форма полярной модели кристалла // ДАН СССР, 1959 - Т. 126. - С. 543-545.
5. Глауберман А.Е., Владимиров В.В., Стасюк И.В. Теория атомных возбуждений в атомных кристаллах // Физ. метал. металловед., 1960.– Т. 2.- С. 133-143.
6. Стасюк И.В. Метод приближенного вторичного квантования у багатоелектронній теорії неметалічних кристалів // Вісник Львів. ун-ту, сер. фіз., 1962.– Т. 1.– С. 32-44.
7. Hubbard J. Electron correlation in narrow energy bands. The atomic representation // Proc. Roy. Soc.A, 1965.– vol. 285.– p. 542-560.
8. Дидух Л.Д., Стасюк И.В. К теории ферромагнетизма в полярной модели // Укр. физ. журн., 1968.– Т. 13. – С. 899-904.
9. Дидух Л.Д., Стасюк И.В. К теории ферромагнетизма с учетом *s-d* переходов // Укр. физ. журн., 1968. – Т. 13. – С. 1774-1780.
10. Дидух Л. Модель вузькозонного матеріалу з електронно-дірковою асиметрією // Журн. фіз. досл., 1997.- Т. 1.- С. 241-250.
11. Изюмов Ю.А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций // Успехи физ. наук, 1995.- Т. 165.- С.403-427.
12. Didukh L. A modified form of the polar model of crystals // Condens. Matter Phys., 1998.- vol. 1.- p. 125-144.
13. Didukh L. Energy spectrum of electrons in the Hubbard model: a new mean-field approximation // phys. stat. sol.(b), 1998.- vol. 206.- p. R5-R6.
14. Didukh L. A modified form of the polar model of crystals // Acta Physica Polonica B., 2000.- vol. 31.- p. 3097-3133.
15. Дидух Л.Д., Стасюк И.В. Об энергии основного состояния и условия ферромагнетизма в узкой *s*-зоне // Физ. метал. металловед., 1972.- Т. 33.- С. 429-431.
16. Harris A.B., Lange R.V. Single-particle excitations in narrow energy bands // Phys. Rev., 1967.- vol. 157.- p. 295-314.
17. Chao K.A., Spalek J., Oles A. Degenerate perturbation theory and its application to the Hubbard model // Phys. Lett., 1977.- vol. 64A.- p. 163-166.
18. Дидух Л.Д., Дидух В.Д. Упорядоченные состояния в материалах с узкими зонами проводимости. – Львов: ВШ, 1980. - 102 с.
19. Ионова Г.В., Ионов С.П. Зарядово-орбитальное упорядочение и его проявление в неорганических кристаллах // Изв. АН СССР. сер. физ., 1978. – Т. 42. – С. 1297-1315.
20. Bari R.A. Effects of short-range interaction on electron-charge ordering and lattice distortion in the localized state // Phys. Rev. B, 1971. – vol. 3(8). – P. 2662-2670.
21. Mott N. F. Metal-insulator transition. – Taylor & Francis, London, 1990.- 286 p.



22. Дидух Л.Д. Сверхпроводящие электронные корреляции в узких зонах проводимости. – Киев: Препринт ИТФ АН УССР, 1989. - 28 с.
23. Yao X., Honig J.M., Hogan T., Kannewurf C., Spalek J. Electrical properties of  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  single crystals // Phys. Rev.B, 1996.- vol. 54.- p. 17469-17475.
24. Arrachea L., Aligia A.A. Exact solution of a Hubbard chain with bond-charge interaction // Phys. Rev. Lett., 1994.- vol. 73.- p. 2240-2243.
25. Georges A., Kotliar G., Krauth W., and Rozenberg M. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions // Rev. Mod. Phys., 1996.- vol. 68.- p. 13-125.
26. Avella A., Mancini F., Villani D., Siurakshina L., Yushanhai V.Yu. The Hubbard model in the two-pole approximation // Int. Journ. of Modern Phys., 1998.- vol. 12.- p. 81-97.

*Одержано 06.05.2008 р.*