

УДК 539.21:537.1; 548:537.1

Л. Дідух

ДО ПРОБЛЕМИ МЕТАЛІЧНОГО ВОДНЮ. II*

Отриманий одноелектронний енергетичний спектр в "атомній" моделі кристалічного водню, на основі якої досліджується перехід діелектрик-метал. Запропонована також модель, альтернативна атомній - молекулярна. Розглянутий стан кристалічного водню при надвисоких тисках - "ультраметалічний" водень.

Ключові слова: металічний водень, перехід діелектрик-метал, "ультраметалічний" водень, узагальнене наближення Гартрі-Фока.

Умовні позначення:

- U - величина внутрішньоатомної кулонівської взаємодії;
 $2w$ - ширина незбуреної енергетичної зони;
 H_1, H'_1 - "трансляційна" і "активаційна" складові зонної частини вузькозонного гамільтоніана;
 μ - хімічний потенціал;
 $\alpha_{iv}^+, \alpha_{iv}$ - оператори народження і знищення стану v на i -тому вузлі кристалічної ґратки;
 d - концентрація полярних станів;
 ΔE - величина енергетичної щілини;

4. Одночастинковий спектр в атомній моделі

1. Добре означений діелектричний стан в атомній моделі кристалічного водню реалізується за умови, що $U \gg w$ (U - внутрішньоатомна кулонівська взаємодія, w - напівширина енергетичної зони). Зменшення міжатомних віддалей за рахунок збільшення тиску призводить до розширення підзон. При виконанні умови (2.3) [1] відбувається перехід із діелектричного стану в металічний. Специфіка кристалічного водню відмічена у вступі, втім варто думати, що наступні експерименти суттєво доповнять результати роботи [2] (в роботі [1] були використані результати роботи [2], отримані через Internet [3]).

Розглянемо перехід діелектрик-метал, ґрунтуючись на окремому випадку, коли в гамільтоніані нехтується всіма матричними елементами $J(ijkl)$, за виключенням $J(iiii)=U$ (модель Габбарда [4]), а концентрація електронів $n=1$; в даному разі таке спрощення не є принциповим, оскільки враховані основні типи (конкуруючих) взаємодій. Відзначимо, що класичний розгляд проблеми в рамках моделі Габбарда в наближенні Габбард-I [4] дає нефізичний результат: це наближення не призводить до переходу діелектрик-метал при будь-яких значеннях зовнішнього тиску.

Підхід до розгляду одночастинкового спектру, що пропонується нижче, призводить до коректного опису переходу діелектрик-метал; розгляд ґрунтується на використанні методу наближеного вторинного квантування в узагальненому наближенні Гартрі-Фока [5]; суттєвим моментом запропонованої

* Перша частина статті опублікована у Віснику ТП № 2 (1996 р.)

методики є використання представлення (2.10) [1] для електронних операторів (див. також роботи [6, 7]).

2. Введемо одноелектронну функцію Гріна

$$G_{pp'}^{\sigma}(E) = \langle\langle a_{p\sigma} / a_{p'\sigma}^+ \rangle\rangle \quad (4.1)$$

і перейдемо від електронного представлення до α -представлення за формулами (2.10). Тоді, замість (4.1), будемо мати чотири (для заданого значення σ) функції Гріна, записані за допомогою α -операторів.

Рівняння для функції Гріна $\langle\langle \alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma} / \alpha_{s_0}^+ \alpha_{s_0} \rangle\rangle$ -

$$(E + \mu) \langle\langle \alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma} / \alpha_{s_0}^+ \alpha_{s_0} \rangle\rangle = \frac{\delta_{ps}}{4\pi} + \\ + \langle\langle [\alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma}, H_1] / \alpha_{s_0}^+ \alpha_{s_0} \rangle\rangle + \langle\langle [\alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma}, H_1'] / \alpha_{s_0}^+ \alpha_{s_0} \rangle\rangle \quad (4.2)$$

Замкнута система рівнянь отримується, якщо прийняти у згоді із узагальненим наближенням Гартрі-Фока, що

$$[\alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma}, H_1]_- = \sum_j \varepsilon^{\sigma}(pj) \alpha_{j_0}^+ \alpha_{j\sigma}, \quad (4.3)$$

$$[\alpha_{p_0}^+ \alpha_{p\sigma}, H_1']_- = \sum_j \varepsilon_1^{\sigma}(pj) \alpha_{j_0}^+ \alpha_{j_2}, \quad (4.4)$$

де $\varepsilon^{\sigma}(pj)$ і $\varepsilon_1^{\sigma}(pj)$ - неоператорні вирази. Вибір представлення комутаторів у формі (4.3) і (4.4) підказує операторна структура цих комутаторів, яка відображає енергетичну нееквівалентність "трансляційних" переходів (H_1) і "активаційних" переходів (H_1').

Один із способів визначення величин $\varepsilon(pj)$ і $\varepsilon_1(pj)$ (опустимо індекси σ , вважаючи відсутнім магнітне впорядкування) полягає в антикомутації лівих і правих сторін (4.3) і (4.4) відповідно з $\alpha_{k_0}^+ \alpha_{k_0}$ і з $\alpha_{k_2}^+ \alpha_{k_2}$ і наступному усередненні отриманих виразів. Це приводить до широко вживаних наближень Габбарда [5], Гарріса-Ланга [8], Рот [9]. Проте вказані наближення для мотт-габбардівського діелектрика при $N_e=N$ і $U \rightarrow \infty$ не приводить до закону Кюрі для магнітної сприйнятливості [10] (як, до речі, і наближення Габбард-III [11], яке, як вважається, описує перехід діелектрик-метал).

Тут пропонується наступний спосіб визначення неоператорних величин $\varepsilon(pj)$ і $\varepsilon_1(pj)$, в основі якого лежить метод наближеного вторинного квантування, який поєднує ідею квазікласичного опису у традиційній формі полярної моделі Шубіна-Вонсовського [12] та метод середнього поля, використовуваний при розгляді нефононної надпровідності [13] в узагальненому наближенні Гартрі-Фока.

Фізична ідея, на якій ґрунтується пропоноване наближення, полягає в тому, що, як у стані мотт-габбардівського діелектрика, так і для випадку мотт-габбардівського напівметалу (коли підзони дірок і двійок слабо перекриваються) $|\sigma\rangle$ -стани - гомеополярна підсистема - можуть розглядатися як своєрідне класичне поле - "резервуар", з якого появляються полярні стани; в цьому ж наближенні оператори народження і знищення $|0\rangle$ - і $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станів також даються відповідними s -числами. Важливим моментом реалізації ідеї у пропонованому підході є те, що, на відміну від традиційного підходу в полярній моделі (в якій у вихідному гамільтоніані певні оператори Шубіна-Вонсовського замінялися s -числами), тут квазікласичне наближення використовується лише у кінцевому виразі для одночастинкового спектра, отриманого методом узагальненого наближення Гартрі-Фока.

У запропонованому підході констатація неоператорного характеру величин $\epsilon(p_i)$ і $\epsilon_1(p_j)$ здійснюється не через усереднення виразів, отриманих з (4.3) і (4.4) шляхом антикомутації їх з відповідними операторами, а через заміну в названих виразах α -операторів c -числами:

$$\alpha_{i\sigma}^+ = \alpha_{i\sigma} = \alpha_{i\bar{\sigma}}^+ = \alpha_{i\bar{\sigma}} = \left(\frac{1-2d}{2} \right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

$$\alpha_{i0}^+ = \alpha_{i0} = \alpha_{i2}^+ = \alpha_{i2} = d^{1/2},$$

де $d=n_2=n_0$ - концентрація полярних станів (приймається, що концентрація електронів $n=1$). При цьому

$$\alpha_{i\uparrow}^+ \alpha_{i\uparrow} + \alpha_{i\downarrow}^+ \alpha_{i\downarrow} + \alpha_{i0}^+ \alpha_{i0} + \alpha_{i2}^+ \alpha_{i2} = 1. \quad (4.6)$$

В результаті для фур'є-компонент $\epsilon(pk)$ і $\epsilon_1(pk)$ маємо:

$$\epsilon(\bar{k}) = (1-2d), \quad (4.7)$$

$$\epsilon_1(\bar{k}) = -2dt_{\bar{k}},$$

де

$$t_{\bar{k}} = \sum t(\bar{R}_i - \bar{R}_j) \exp(i\bar{k}(\bar{R}_i - \bar{R}_j)) \quad (4.8)$$

(сумування йде по найближчих сусідах).

Рівняння для функції Гріна $\langle\langle \alpha_{p\bar{\sigma}}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle$ можна подати, використовуючи узагальнене наближення Гартрі-Фока, так:

$$\begin{aligned} (E + \mu - U) \langle\langle \alpha_{p\bar{\sigma}}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle &= \sum_j \tilde{\epsilon}(pj) \langle\langle \alpha_{j\bar{\sigma}}^+ \alpha_{j2} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle + \\ &+ \sum_j \epsilon_2(pj) \langle\langle \alpha_{j0}^+ \alpha_{j\sigma} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (4.9)$$

де $\tilde{\epsilon}(pj)$ і $\epsilon_2(pj)$ визначається за допомогою виразів

$$\left[\alpha_{p\bar{\sigma}}^+ \alpha_{p2}, H_1 \right]_- = \sum_j \tilde{\epsilon}(pj) \alpha_{j\bar{\sigma}}^+ \alpha_{j2}, \quad (4.10)$$

$$\left[\alpha_{p\bar{\sigma}}^+ \alpha_{p2}, H_1 \right]_- = \sum_j \epsilon_2(pj) \alpha_{j0}^+ \alpha_{j\sigma} \quad (4.11)$$

аналогічно тому, як були знайдені величини $\epsilon(pj)$ і $\epsilon_1(pj)$. Для їх фур'є-компонент маємо:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\bar{k}) &= (1-2d)t_{\bar{k}}, \\ \epsilon_2(\bar{k}) &= -2dt_{\bar{k}}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Таким чином, отримується замкнута система рівнянь для знаходження функцій Гріна, які входять у рівняння (4.2) і (4.9). Фур'є-компоненти їх є

$$\langle\langle \alpha_{p0}^+ \alpha_{p\sigma} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle_{\bar{k}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{E + \mu - U - \tilde{\epsilon}(\bar{k})}{(E - E_1(\bar{k}))(E - E_2(\bar{k}))}, \quad (4.13)$$

$$\langle\langle \alpha_{p\bar{\sigma}}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k2}^+ \alpha_{k\bar{\sigma}} \rangle\rangle_{\bar{k}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_2(\bar{k})}{(E - E_1(\bar{k}))(E - E_2(\bar{k}))}, \quad (4.14)$$

де

$$E_{1,2}(\vec{k}) = -\mu + \frac{U}{2} + (1-2d)t_{\vec{k}} \mp \frac{1}{2} \left(U^2 + (4dt_{\vec{k}})^2 \right)^{1/2}. \quad (4.15)$$

Подібно до цього визначаються і інші складові одноелектронних функцій Гріна (4.1):

$$\langle\langle \alpha_{p0}^+ \alpha_{p\sigma} / \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k0} \rangle\rangle_{\vec{k}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon_1(\vec{k})}{(E - E_1(\vec{k}))(E - E_2(\vec{k}))}, \quad (4.16)$$

i

$$\langle\langle \alpha_{p\sigma}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k2}^+ \alpha_{k\bar{\sigma}} \rangle\rangle_{\vec{k}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{E + \mu - \varepsilon(\vec{k})}{(E - E_1(\vec{k}))(E - E_2(\vec{k}))}, \quad (4.17)$$

(за допомогою цієї функції Гріна знаходиться концентрація полярних станів).

В підсумку, фур'є-компонента одноелектронної функції Гріна (4.1)

$$G_{\vec{k}}(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{A_{\vec{k}}}{E - E_1(\vec{k})} + \frac{B_{\vec{k}}}{E - E_2(\vec{k})} \right), \quad (4.18)$$

де

$$A_{\vec{k}} = \frac{1}{2} - \frac{2dt_{\vec{k}}}{\left(U^2 + (4dt_{\vec{k}})^2 \right)^{1/2}}, \quad (4.19)$$

$$B_{\vec{k}} = \frac{1}{2} + \frac{2dt_{\vec{k}}}{\left(U^2 + (4dt_{\vec{k}})^2 \right)^{1/2}}. \quad (4.20)$$

$E_1(\vec{k})$ і $E_2(\vec{k})$ описують відповідно квазічастинковий спектр в $\sigma=0$ - і $\uparrow\downarrow$ - σ -підзонах, $\mu=U/2$.

Видно, що із виразу (4.18) отримується коректний перехід до зонної та атомної границь. Якщо $U \rightarrow 0$, то $d \rightarrow 1/4$, і $G_{\vec{k}}(E)$ набуває зонної форми, якщо ж $t_{\vec{k}} = 0$, то отримується точний хаббардівський результат.

5. Енергетична щілина. Перехід діелектрик-метал

В наближенні Габбарда [4] енергетична щілина, яка визначається як різниця енергій між дном $\uparrow\downarrow$ - σ -підзони і верхом $\sigma=0$ -підзони, задається виразом

$$\Delta E_H = -w + (U^2 + w^2)^{1/2}. \quad (5.1)$$

Видно, що в цьому наближенні відсутній перехід діелектрик-метал при будь-яких значеннях w і $U \neq 0$.

Розглянемо тепер можливість переходу кристалу із діелектричного стану в металічний, користуючись одночастинковим спектром, отриманим вище. Величина енергетичної щілини в цьому випадку

$$\Delta E = -2w(1-2d) + (U^2 + (4dw)^2)^{1/2}. \quad (5.2)$$

Концентрація полярних станів $d = \langle \alpha_{i2}^+ \alpha_{i\bar{\sigma}} \alpha_{i\bar{\sigma}}^+ \alpha_{i2} \rangle \equiv \langle \alpha_{i2}^+ \alpha_{i2} \rangle$ визначається за допомогою функції Гріна (4.17). Маємо:

$$\langle \alpha_{i2}^+ \alpha_{i2} \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k}} J_{\vec{k}}(E) dE, \quad (5.3)$$

де спектральна інтенсивність [4]

$$J_{\vec{k}}(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{\exp(E/\theta) + 1} \left[\langle \alpha_{p\sigma}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k2}^+ \alpha_{k\sigma} \rangle_{\vec{k}, E+i\varepsilon} - \langle \alpha_{p\sigma}^+ \alpha_{p2} / \alpha_{k2}^+ \alpha_{k\sigma} \rangle_{\vec{k}, E-i\varepsilon} \right], \quad (5.4)$$

або, після виконання стандартних перетворень,

$$d = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left(\frac{A_{\vec{k}}}{\exp\left(\frac{E_2(\vec{k})}{\theta}\right) + 1} + \frac{B_{\vec{k}}}{\exp\left(\frac{E_1(\vec{k})}{\theta}\right) + 1} \right), \quad (5.5)$$

де

$$A_{\vec{k}} = \frac{1}{2} + \frac{U + 2(1-2d)t(\vec{k})}{(U^2 + 4dt(\vec{k}))^{1/2}}, \quad (5.6)$$

$$B_{\vec{k}} = \frac{1}{2} - \frac{U + 2(1-2d)t(\vec{k})}{(U^2 + 4dt(\vec{k}))^{1/2}},$$

Перейдемо в (5.5) від сумування по \vec{k} до інтегрування по енергії, використавши "прямокутну" густину станів

$$\rho(E) = \frac{1}{2w} \theta(w - |E|), \quad (5.7)$$

де $\theta(x)$ - тета функція. Маємо:

$$d = \frac{1}{4w} \int_{-w}^w \left(\frac{A(\varepsilon)}{\exp(E_2(\varepsilon)/\theta) + 1} + \frac{B(\varepsilon)}{\exp(E_1(\varepsilon)/\theta) + 1} \right) d\varepsilon, \quad (5.8)$$

де $A(\varepsilon)$, $B(\varepsilon)$, $E_{1,2}(\varepsilon)$ отримуються з відповідних формул заміною $t(\vec{k}) \rightarrow \varepsilon$.

Розглянемо випадок $T=0$. Тоді

$$d = \frac{1}{4w} \int_{-w}^w (A(\varepsilon)\theta(-E_2(\varepsilon)) + B(\varepsilon)\theta(-E_1(\varepsilon))) d\varepsilon, \quad (5.9)$$

або

$$d = \frac{1}{4w} \int_{-w}^{\varepsilon_0} A(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{4w} \int_{-w}^{\varepsilon_0} B(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5.10)$$

де

$$\varepsilon_0 = \frac{U}{2(1-4d)^{1/2}}. \quad (5.11)$$

Таким чином,

$$d = \frac{1}{4} + \frac{U}{32dw} \ln(1-4d), \quad (2w > U). \quad (5.12)$$

Розглянемо умову переходу із діелектричного стану в металічний при $T=0$, використовуючи формулу (5.2), в якій d задається виразом (5.12); $d>0$ за умови $2w>U$. Видно, що щільна $E<0$, якщо $2w>U$. Таким чином, на відміну від габбардівського результату (5.1), вираз (5.2) описує перехід із діелектричного стану в металічний при зростанні тиску.

Особливістю виразу для енергетичної щільності (5.1) є те, що при заданих w і U умова металічності

$$d < d_0, \quad (5.13)$$

де

$$d_0 = \frac{1 - \left(\frac{U}{2w}\right)^2}{4} \quad (5.14)$$

($d>0$). Видно, що підвищення температури може призвести до зростання d і невиконання умови (5.3). Таким чином, може відбутися перехід від металічного типу провідності до активаційного при підвищенні температури. Аналогічне може спостерігатися і внаслідок фотоефекту. Навпаки, сильне магнітне поле може викликати зворотний перехід. Відзначимо, що температурно-індукований перехід із металічного стану в діелектричний спостерігається в деяких вузькозонних матеріалах, наприклад, в NiS_2 [14].

Підсумовуючи результати двох останніх параграфів, можна стверджувати, що модель кристалічного водню, запропонована в п.2, спроможна пояснити як діелектричний стан кристалічного водню, так і його можливість переходу до металічного типу провідності. Проте, дія зовнішнього тиску величиною в декілька мегабар, як показує експеримент, не призводить до переходу діелектрик-метал. Цей факт можна розглядати або як вказівку на те, що і при таких тисках вимога $2w>U$ не виконується, або як заперечення атомної моделі твердотілого водню.

6. Молекулярна модель твердотілого водню

Атомна модель кристалічного водню ґрунтується, насамперед, на правдоподібній ідеї про колективізацію $1s$ -електронів за умови таких зовнішніх тисків, при яких виконується умова $2w \approx U$. Проте, за даними експерименту [2] при тиску $p=1,5 \cdot 10^{11}$ Па і температурі $T=3 \cdot 10^3$ К водень знаходиться, в основному, в молекулярному, а не в атомному стані. Хоча це і не заперечує атомну модель в цілому (можна думати, що умова $2w \approx U$ ще не реалізована експериментально), більш адекватною може виявитися модель, альтернативна атомній, - молекулярна модель кристалічного водню.

Один із варіантів цієї моделі полягає у наступному. Прийнемо у згоді із характером хімічного зв'язку в молекулі H_2 , що при високих тисках твердотілий водень реалізується в стані ковалентного кристалу, в якому (в нульовому наближенні) електрони з протилежними спінами "локалізовані" у міжвузлях (між іонами H^+); моделювання ковалентних зв'язків в такий спосіб для випадку Ge і Si, а також напівпровідників зі складною природою хімічного зв'язку, проводилося в роботах [15, 16].

Відповідно до цього "елементарний" хімічний зв'язок ("гомеополарна пара") у міжвузлі описується виразом

$$-U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (6.1)$$

де $n_{i\sigma}$ - оператор числа електронів зі спіном σ на i -тому міжвузлі, $U>0$ (можна, для оцінки, вважати, що $U=4,8$ еВ, - енергія дисоціації молекули H_2). Переходи електронів між міжвузлями будемо описувати в "зонній" формі

$$\sum_{ij\sigma} t(ij) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}, \quad (6.2)$$

де $t(ij)$ - інтеграл переносу електронів між міжвузлями.

Таким чином, виходимо із моделі ковалентного кристалу, заданої гамільтоніаном [17]

$$H = -\mu \sum_i n_{i\sigma} - U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{ij\sigma} t(ij) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}. \quad (6.3)$$

Вивчення властивостей моделі, описуваної гамільтоніаном (6.3), проведемо на основі методикою, аналогічній тій, яка була використана при досліджуванні атомної моделі. При цьому отримуються результати, які принципово відрізняються від результатів атомної моделі. Наведемо деякі з них.

1. Розглянемо спочатку випадок однорідного ("випадкового") розподілу зарядів по міжвузлях ("зарядовпорядкований" стан кристалу буде розглянутий далі). Енергетичний одночастинковий спектр, отриманий за методикою, описаною в п.4, хоча і має формально той самий вигляд, що і в атомній моделі (вирази (4.15)), насправді суттєво інший, оскільки "збудженими" станами тут будуть не полярні стани, а гомеополарні, причому їх концентрація при $T=0$

$$\langle X_i^\sigma \rangle = \frac{1}{4} + \frac{U}{32w \langle X_i^\sigma \rangle} \ln(1 - 4 \langle X_i^\sigma \rangle); \quad (6.4)$$

концентрація полярних станів

$$d = \frac{1 - 2 \langle X_i^\sigma \rangle}{2}. \quad (6.5)$$

Це приводить, зокрема до якісно іншої, ніж в атомній моделі, залежності ширини енергетичної щілини від енергетичних параметрів w і U та зовнішніх впливів. Принципова відмінність між виразом (5.2) для енергетичної щілини в атомній моделі (d задане формулою (5.12)) і виразом для ΔE в молекулярній моделі (d дається формулою (6.5)) полягає в тому, що в останній відсутній перехід діелектрик-метал. Дійсно $\Delta E \leq 0$ за умови, що концентрація полярних станів задовільняє умові (5.13), яка, як видно із (6.5), не може бути реалізована (в молекулярній моделі $d > 1/4$ при будь-яких $w \neq 0$, $U \neq 0$). Якщо $U \rightarrow 0$, то

$$\Delta E = -w + (U^2 + w^2)^{1/2}. \quad (6.6)$$

Недосяжність при надвисоких тисках в твердотільному водні металічного стану привабливо пояснювати на основі саме цього результату.

2. За умови $U \gg w$ гамільтоніан (6.3) можна опрацювати за методикою, розробленою в роботах [7, 8]. При цьому, на відміну від ефективного гамільтоніана в моделі Габбарда [17], який при $n=1$ описує мотт-габбардівський антиферромагнетик, ефективний гамільтоніан розглядуваної моделі описує зарядовпорядкований стан кристалу [17], який можна уявити як систему двох встановлених одна в одну підґраток, в одній з яких переважають міжвузля з $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станами, в іншій - міжвузля з $|0\rangle$ -станами). Стабілізація зарядового впорядкування зумовлена ефективним притяганням $|\uparrow\downarrow\rangle$ -станів і $|0\rangle$ -станів на сусідніх вузлах (внаслідок врахування віртуальних переходів між цими станами). Нехтуючи "трансляційним" переносом $|\uparrow\downarrow\rangle$ - і $|0\rangle$ -станів, ефективний гамільтоніан системи запишемо у вигляді

$$H = -U \sum_i X_i^2 - V_{ef} \sum_i X_i^2 X_j^0, \quad (6.7)$$

де

$$V_{ef} \sim t^2/U \quad (6.8)$$

(t - інтеграл переносу між найближчими сусідами). Для параметра зарядового впорядкування маємо рівняння

$$m = th \frac{mV_{ef}}{2\theta}, \quad (6.9)$$

звідки температура фазового переходу другого роду в неупорядкований стан

$$\theta_c = \frac{V_{ef}}{2}, \quad (6.10)$$

що може відповідати $T \sim 10^3$ К.

Таким чином, в моделі кристалічного водню, заданій гамільтоніаном (6.3), існує принципова можливість реалізації електронного впорядкування - впорядкування "гомеополярних пар".

Модель, описувана (6.7), як і задана вихідним гамільтоніаном (6.3), зрозуміло, надто спрощена. Подальші уточнення її повинні врахувати поперше, міжвузлове кулонівське відштовхування і перенос пар, який

$$\sim t_{ef} \sum_{ij} X_i^{20} X_j^{02}, \quad (6.11)$$

де параметр t_{ef} може мати як кулонівську природу, так і бути зумовлений непрямыми переходами (насамперед за рахунок електрон-фононої взаємодії). Молекулярна модель може бути узагальнена і включенням в (6.3) гібридаційної взаємодії "міжвузля - вузли" типу гібридації в періодичній моделі Андерсона [18, 19] (при цьому міжвузля відповідатимуть локалізовані стани, вузля - колективізовані). Проблема надпровідності в такій моделі [17] розглядалася в роботі [20].

7. "Ультратметалічний" водень

При тисках, досягнутих в експериментах з твердотільним воднем, виконується умова $2w < U$ і обидві моделі, - атомна і молекулярна, описують кристал в діелектричній фазі.

Можна уявити, проте, таку ситуацію, коли $2w > U$ (або навіть $2w \gg U$). Це, можливо, реалізується в середині Сатурна і Юпітера, де тиск швидко зростає з віддаленням від поверхні планети.

В цьому випадку наближення, використані вище при розгляді атомної і молекулярної моделей, можуть виявитися незастосовними.

Запишемо рівняння для функції Гріна (4.1), користуючись гамільтоніаном (2.4) (аналогічний розгляд можна провести і для гамільтоніана (6.3) і його узагальнень), за умови, що зарядове впорядкування відсутнє. Це означає, що міжатомну кулонівську взаємодію можна врахувати перенормуванням хімпотенціалу. Маємо:

$$\begin{aligned} (E + \mu + zn_{\sigma}J)G_{pp'}^{\sigma}(E) &= \frac{\delta_{pp'}}{2\pi} + \sum_i t_{pi}(n)G_{ip'}^{\sigma}(E) + \\ &+ \sum_i T_{pi} \left\langle \left\langle a_{p\bar{\sigma}}^+ a_{p\bar{\sigma}} a_{i\sigma} / a_{p'\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle + \sum_i T_{pi} \left\langle \left\langle a_{i\bar{\sigma}}^+ a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} / a_{p'\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle + \\ &+ \sum_i T_{pi} \left\langle \left\langle a_{p\bar{\sigma}}^+ a_{i\bar{\sigma}} a_{p\sigma} / a_{p'\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle + U \sum_i \left\langle \left\langle a_{p\bar{\sigma}}^+ a_{p\bar{\sigma}} a_{i\sigma} / a_{p'\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle \end{aligned} \quad (7.1)$$

Тут обмінна взаємодія врахована в наближенні середнього поля, а середні $\langle n_{j\sigma} \rangle = n_{\sigma}$ вважаємо незалежними від номера вузла, що означає обмеження просторово однорідним розподілом заряду і атомного магнітного

моменту, J - міжатомний обмінний інтеграл між найближчими сусідами. Замкнуте рівняння для функції Гріна (4.1) можна отримати, скориставшись наближенням Гартрі-Фока:

$$\begin{aligned} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} &= n_{\uparrow}n_{i\downarrow} + n_{\downarrow}n_{i\uparrow}, \\ a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} &= n_{\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Наближення (7.2) не враховує надпровідні кореляції; проблема надпровідності кристалічного водню вимагає окремого дослідження.

Наближення (7.2) відповідають умові порівняно слабких міжелектронних взаємодій, коли наявність подвійно зайнятих $\uparrow\downarrow$ -станів можна врахувати через ефективне середнє поле, залежне від концентрації електронів і інтеграла кореляційного переносу.

Наближення (7.2) приводить рівняння (7.1) до вигляду

$$(E + \mu - t_{\sigma}(\bar{k}) - \beta_{\sigma} + zn_{\sigma}J - n_{\bar{\sigma}}U)G_{\bar{k}}^{\sigma}(E) = 1/2\pi, \quad (7.3)$$

де $G_{\bar{k}}^{\sigma}(E)$ - фур'є-компонента функції Гріна (4.1),

$$t_{\sigma}(\bar{k}) = t(n, \sigma)\gamma(\bar{k}), \quad (7.4)$$

$$\beta_{\sigma} = \frac{2}{N} \sum T_{ij} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle, \quad (7.5)$$

$$t(n, \sigma) = t_{ij}(n) + 2n_{\bar{\sigma}}T_{ij}, \quad (7.6)$$

$$\gamma(\bar{k}) = \sum \exp(i\bar{k}\bar{r}) \quad (7.7)$$

(сумування по найближчих сусідах). Таким чином,

$$G_{\bar{k}}^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{E - E_{\sigma}(\bar{k})}, \quad (7.8)$$

де

$$E_{\sigma}(\bar{k}) = -\mu + \beta_{\sigma} + n_{\bar{\sigma}}U - zn_{\sigma}J + t_{\sigma}(\bar{k}) \quad (7.9)$$

дає енергетичний спектр електронів в моделі "ультраметалічного водню" ($2w \gg U$). Для немагнітного випадку ($n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = n/2$) маємо

$$E(\bar{k}) = -\mu + \frac{n}{2}U + t(n)\gamma(\bar{k}). \quad (7.10)$$

(обмінна взаємодія і зсув центра зони врахований перенормуванням хімпотенціалу).

Відмітимо декілька загальних відмінностей отриманого енергетичного спектра електронів від загальноприйнятого для моделі Габбарда (для випадку слабкої внутрішньоатомної взаємодії). Врахування кореляційного переносу, по-перше, перенормовує вихідний інтеграл переносу (при цьому він стає концентраційно- та спін-залежним) і, по-друге, призводить до незалежного від квазіімпульсу зсуву центра зони, також залежного від магнітного впорядкування. Ці особливості енергетичного спектра можуть приводити до суттєвих відмінностей фізичних властивостей систем, описуваних моделлю Габбарда та запропонованою для випадків слабкої ($U \ll 2w$), або помірної ($U \lesssim 2w$) внутрішньоатомної взаємодії. Тут, зокрема, суттєво модифікується

зонна модель "гідроферромагнетизму" [21] за рахунок спін-залежних величин β_{σ} та $t_{\sigma}(\bar{k})$.

Варто зауважити, що, незалежно від можливості експериментальної реалізації "ультраметалічного" стану водню та "гідроферромагнетизму" отримані результати можуть бути корисні для пояснення нестандартної концентраційної залежності температури Кюрі в дисульфідах перехідних металів [22].

8. Висновки

Короткий підсумок роботи полягає в наступному.

За стандартною зонною теорією твердотільний водень мав би бути металом. Експеримент, проте, показує, що при досягнутих на сьогодні тисках (250 GPa) твердотільний водень знаходиться в діелектричному стані (потрібно, однак, мати на увазі, що інформацію щодо "діелектричного" і "металічного" водню на сьогодні не можна вважати повністю достовірною). Для опису властивостей твердотільного водню в роботі запропоновані дві моделі - "атомна" і "молекулярна".

Атомна модель може описати перехід кристалічного водню із діелектричного стану в металічний при надвисоких тисках.

В рамках молекулярної моделі отримано, що в кристалічному водні можлива реалізація специфічного типу електронного впорядкування, яке можна уявити у вигляді двох, встановлених одна в одну, підґраток, в одній з яких переважають двократно зайняті міжвузля (двома електронами з протилежними спінами), в іншій - незайняті міжвузля.

Показана принципова можливість існування при надвисоких тисках (~500 GPa) "ультраметалічного" стану кристалічного водню (такий стан, можливо, реалізується в середині Сатурна і Юпітера).

Запропоновані моделі можуть бути використані і для розгляду "гідроферромагнетизму" [21] та надпровідності [23] в кристалічному водні.

Отримані тут результати можуть бути корисні також для інтерпретації експериментальних даних і прогнозування електричних і магнітних властивостей під дією зовнішніх впливів широкого класу сполук (насамперед, оксидів і сульфідів перехідних металів), які можна моделювати вузькозонними гамільтоніанами типу (2.4), (6.3) і їх узагальненнями.

Summary: The "atomic" (generalized Hubbard's model) and alternative "molecular" model (Hubbard's hamiltonian with the intra-site-attraction) for description of the crystalline hydrogen is investigated. The atomic model describes transition from the insulating to the metallic state when the condition $2w > U$ is satisfied ($2w$ - the band width, U - intraatomic Coulomb repulsion).

Література

1. Л.Д.Дідух. Науковий вісник ТПН N 2, с. 184 (1996).
2. S.T.Weir, A.C.Mitchell and W.J.Nellis. Phys.Rev.Lett. **76**, 1860 (1996)
3. Ю.Н.Ерошенко. Успехи физ. наук. **166**, N 5, 587 (1996)
4. Hubbard. Proc.Roy.Soc. **A281**, 238 (1963).
5. Л.Дідух. Модель вузькозонного матеріалу з електрон-дірковою асиметрією. Препринт Інституту фізики конденсованих систем. НАН України. ISMP-96-20U (1996).
6. Л.Д.Дідух, И.В.Стасюк. Физ.мет. и металловед. **26**, 582 (1968).
7. Л.Д.Дідух, И.В.Стасюк. Укр.физ.журн. **13**, 899 (1968).
8. A.V.Harris and V.Lange. Phys.Rev. **157**, 295 (1967).
9. L.Roth. Phys.Rev. **184**, 451 (1969).
10. A.Kawabata. Progr.Theor.Phys. **48**, 1793 (1972).

11. J.Hubbard. Proc.Roy.Soc. A **281**, 401 (1964).
12. S.Shubin, S.Wonsowski. Proc.Roy.Soc. A**145**, 159, (1934).
13. A.Ruckenstein, P.J.Hirschfeld and J.Happel. Phys.Rev.B, **38**, 5142 (1988).
14. Н.Ф.Мотт. Переходы металл-изолятор (Москва: Наука, 1979).
15. А.Г.Самойлович, К.Д.Товстюк. Журн.техн.физ., **27**, 1753 (1957).
16. А.Ю.Глауберман, П.Мар'ямова. Питання фізики твердого тіла (Львівський держуніверситет, Львів, 1962).
17. Л.Д.Дидух, В.Д.Дидух. Упорядоченные состояния в узкозонных материалах (Львов: Вища школа, 1980).
18. P.W.Anderson. Phys.Rev. **124**, 41 (1961).
19. Л.Д.Дидух, Л.Ф.Прядко, И.В.Стасюк. Корреляционные эффекты в узкозонных материалах (Львов: Вища школа, 1978).
20. С.П.Ионов, В.С.Любимов, Ю.Н.Кострубов // Препринт ИА АН СССР 4583/9-1988.-М.
21. J.E.Hirsh. Physika B. **163**, 291 (1990).
22. H.S.Jarret et al. Phys.Rev.Lett. **21**, 617 (1968).
23. Л.Д.Дидух. Сверхпроводящие электронные корреляции в узких зонах проводимости. Препринт Института теоретической физики АН Украины. ИТФ-89-22Р (1989).