ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

Р4 - 7749

А.Л.Кузёмский

К ТЕОРИИ КОРРЕЛЯЦИИ d-ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

P4 - 7749

А.Л.Куземский

К ТЕОРИИ КОРРЕЛЯЦИИ d-ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Направлено в Acta Physica Polonica

Куземский А.Л. P4 - 7749

К теории корреляции d-электронов в переходных металлах

Рассчитаны одночастичные характеристики обобщенной модели Хаббарда с учетом s-d-гибридизации, аналогичной рассматриваемой в модели Андерсона. В приближении Хартри-Фока найден спектр возбуждений системы, средние числа заполнения s- и d-электронов, энергия системы и смешанные корреляционные функции. Для d-электронов установлен аналог критерия Стонера возникновения ферромагнетизма. Проведен учет корреляции между антипараллельными спинами, как в приближении Хаббарда, так и в приближении низкой плотности.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.
Дубна, 1974

Kuzemsky A.L. P4 - 7749

On the Theory of the d-Electron Correlations in the Transition Metals

The one-particle characteristics of the generalized Hubbard model with the Anderson-like s-d hibridization are calculated. The excitation spectrum of the system, the mean occupation numbers for s and d-electrons, the mean energy of the system and the mixed correlation functions are found in the Hartree-Fock approximation. The criterium is derived analogous to the Stoner criterium for ferromagnetism of the d-electrons. The correlations are included between antiparallel spins in the Hubbard approximation as well as in the low density limit.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1974

1. Введение

В настоящей работе исследуется обобщенный вариант модели Хаббарда /1/ корреляции электронов в узких энергетических d-зонах переходных металлов. Обобщение состоит в допущении существования s-d-взаимодействия типа одноэлектронной энергии гибридизации /или перемешивания/, как в модели Андерсона /2/, и описывающего прямое рассеяние s- и d-электронов. Существование широкой зоны s-электронов неявно учитывается и в обычной однозонной модели Хаббарда при реалистических оценках величины параметра кулоновского отталкивания. Поскольку скорость перескока d-электронов с атома на атом значительно меньше характерной скорости электронов проводимости, последние могут эффективно коррелировать с d-электронами и экранировать их поля /1/. С другой стороны, дискутируется вопрос о применимости однозонной модели Хаббарда к чистым переходным металлам. Считается, что модель узких зон более предпочтительна для халькогенидов переходных металлов, в которых ионы таких металлов сильно разделены атомами O, S, Se, и d-зоны могут становиться достаточно узкими; с другой стороны, влияние зоны проводимости ослаблено.

Для чистых переходных металлов /по крайней мере для первого большого периода, т.е. для 3d-металлов/ исследования энергетической зонной структуры /3/ показывают важную роль процессов s-d-гибридизации. Займаном /4/ было показано, что для благородных и переходных металлов в рамках применимости метода ККР d-зона фактически является резонансом в широкой sp-зоне. Это позволяет предположить, что уширение атомных d-уровней проистекает скорее из-за s–d-гибридизации, а не вследствие прямого перекрытия волновых функций d-электронов. Эта точка зрения получила подтверждение в работах /5–8/. Впоследствии прямые расчеты на основе интерполяционных схем /9/ показали, что интегралы перекрытия волновых функций d-электронов меньше, чем интегралы перекрытия волновых функций s- и d-электронов, хотя отличие не слишком значительно.

Таким образом, в ряду других обобщений модели Хаббарда, более соответствующих реальной ситуации в чистых переходных металлах, модель с s–d-гибридизацией занимает одно из главных мест. Одночастичные свойства различных вариантов этой модели исследовались в ряде работ /8, 10–13/. В настоящей работе рассмотрен общий вариант однозонной модели Хаббарда с одночастичной s–d-гибридизацией, и более детально проведено исследование некоторых аспектов одночастичных свойств модели. В частности, исследуются смешанные корреляционные функции s и d-электронов, условие существования ферромагнетизма в системе d-электронов в рамках приближения Хартри-Фока, а также вычисление массового оператора одночастичных функций Грина в приближении, не нарушающем закон сохранения импульса в системе.

2. *Модель системы*

Рассматриваемая модель переходного металла основана на представлении, подобном тому, которое оказалось полезным при изучении областей концентраций с локализованными магнитными моментами ионов переходных металлов, растворенных в немагнитных металлах. В этой модели /т.н. модели Андерсона/ зонные состояния металла-растворителя рассматриваются как независимые квазичастицы, а примесь вводится с помощью концепции дополнительной локализованной d-орбитали, гибридизированной с состояниями s-зоны свободных

электронов. При этом принимается во внимание только кулоновское взаимодействие между электронами с противоположными спинами на локализованной орбитали. Допуская, что d-электроны образуют зону, как в многопримесной задаче Андерсона, и что они испытывают кулоновское отталкивание в одном узле, получим естественное обобщение модели Андерсона, применимое для чистого переходного металла.

Гамильтониан такой системы записывается в виде /12, 13/

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{s-d}\,, \qquad /2.1/$$

где

$$\mathcal{H}_d = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij}\, d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + u/2 \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} \qquad /2.2/$$

- гамильтониан Хаббарда /1/ электронов, принадлежащих одной узкой d-зоне.

$$\mathcal{H}_s = \sum_{k\sigma} \epsilon_k\, a^+_{k\sigma} a_{k\sigma} \qquad /2.3/$$

- гамильтониан широкой s-зоны электронов проводимости.

$$\mathcal{H}_{s-d} = \sum_{i,k,\sigma} (V_{ik}\, d^+_{i\sigma} a_{k\sigma} + V_{ki}\, a^+_{k\sigma} d_{i\sigma}) \qquad /2.4/$$

- одночастичный оператор гибридизации электронов s и d-зон, вследствие прямого рассеяния s–и d-электронов. Матричный элемент V_{ik}, квадрат которого пропорционален вероятности рассеяния, равен

$$V_{ik} = \int d^3r\; \Phi^*_d(r - R_i)\, \mathcal{H}_0(r)\, \phi_k(r)\,. \qquad /2.5/$$

Здесь $\mathcal{H}_0$ - одночастичный гамильтониан электронов в поле периодической решетки, Φ_d-атомоподобная волновая функция Ванье d-электрона, ϕ_k - блоховская функция электрона проводимости. Принимая во внимание трансляционную инвариантность решетки и то, что $V_{ki} = V^*_{ik}$, запишем гамильтониан /2.1/ в импульсном представлении:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{k,\sigma} E(k)\, d^+_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + u/2N \sum_{k,k'} \sum_{q\sigma} d^+_{k+q,\sigma} d_{k,\sigma} d^+_{k'-q,-\sigma} d_{k',-\sigma} \qquad /2.6/$$

$$\mathcal{H}_{s-d} = \sum_{k,\sigma} (V_k\, a^+_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + V^*_k\, d^+_{k,\sigma} a_{k,\sigma})$$

$$E(k) = \sum_{R_j} t_{ij} \exp[ik(R_i - R_j)];\; t_{ij} = N^{-1} \sum_k E(k) \exp[ik(R_i - R_j)].$$

Заметим, что энергия s-d-взаимодействия типа /2.6/ представляет собой чисто одноэлектронную энергию, совершенно отличную от энергии s-d обменного взаимодействия, рассматриваемого в теории Зенера /14/. Для модели Андерсона в работе /15/ было найдено каноническое преобразование, исключающее V_k в первом порядке, и показано, что трансформированный гамильтониан содержит слагаемое, по форме соответствующее s-d обменному взаимодействию с зависящим от энергии антиферромагнитным обменным интегралом. Поэтому эти два гамильтониана становятся эквивалентными только в пределе исчезающе малой величины s-d-гибридизации V_k /16/. В последнее время , однако, были высказаны сомнения /16а/ по поводу справедливости результата работы /15/. Все это заставляет относиться с осторожностью к попыткам интерпретации энергии s-d-гибридизации в терминах s-d обменного взаимодействия. Немаловажную роль при рассмотрении одночастичных свойств гамильтониана /2.1/ играет характер

используемых приближений. В следующих разделах этот вопрос рассматривается более подробно.

3. Приближение Хартри-Фока. Каноническое преобразование

Для простоты при первоначальном рассмотрении ограничимся приближением Хартри-Фока для корреляционного члена в /2.2/, т.е. пренебрежем корреляцией между антипараллельными спинами, как и в модели Андерсона /2/. В этом случае гамильтониан нашей задачи /2.7/ перепишется в виде:

$$\mathcal{H}^{HF} = \sum_{k,\sigma} E^{HF}_\sigma(k)\, d^+_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k\, a^+_{k,\sigma} a_{k,\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_k\, a^+_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + V^*_k\, d_{k,\sigma} a^+_{k,\sigma}), \qquad /3.1/$$

где

$$E^{HF}_\sigma(k) = E(k) + u1/N \sum_q \langle n_{q,-\sigma} \rangle. \qquad /3.2/$$

Гамильтониан /3.1/ является одночастичным оператором и поэтому допускает точное решение. Совершим каноническое преобразование к новым операторам $\alpha_{k\sigma}$ и $\beta_{k\sigma}$ /17/:

$$\alpha_{k\sigma} = u_{k\sigma} d_{k\sigma} - v_{k\sigma} a_{k\sigma}$$
$$\beta_{k\sigma} = v_{k\sigma} d_{k\sigma} + u_{k\sigma} a_{k\sigma}, \qquad /3.3/$$

которые выражаются через старые операторы $d_{k\sigma}$ и $a_{k\sigma}$ следующим образом:

$$
\begin{aligned}
d_{k\sigma} &= u_{k\sigma}\alpha_{k\sigma} + v_{k\sigma}\beta_{k\sigma} \\
a_{k\sigma} &= u_{k\sigma}\beta_{k\sigma} - v_{k\sigma}\alpha_{k\sigma} ,
\end{aligned}
\qquad /3.4/
$$

причем коэффициенты преобразования u , v удовлетворяют условию $u^2_{k\sigma} + v^2_{k\sigma} = 1$. Применяя стандартную процедуру диагонализации, получим

$$
\mathcal{H}^{HF} = \sum_{k,\sigma} \{\omega_{1k\sigma}\alpha^+_{k\sigma}\alpha_{k\sigma} + \omega_{2k\sigma}\beta^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}\} \qquad /3.5/
$$

$$
\omega_{\,2}^{\,1} = 1/2\{(E^{HF}_{\sigma}(k) + \epsilon\ ) \pm \sqrt{(E^{HF}_{\sigma}(k) - \epsilon_k)^2 + 4|V_k|^2}\} \qquad /3.6/
$$

$$
\begin{matrix} u^2_{k\sigma} \\ \\ v^2_{k\sigma} \end{matrix} = [1 + \frac{(\omega^1_{2k\sigma} - E^{HF}_{\sigma}(k))^2}{(V^*_k)^2}]^{-1} . \qquad /3.7/
$$

Нетрудно вычислить в этом приближении смешанные корреляционные функции

$$
\begin{aligned}
<d^+_{k\sigma} a_{k\sigma}> &= u_{k\sigma} v_{k\sigma} (<\beta^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}> - <\alpha^+_{k\sigma}\alpha_{k\sigma}>) + \\
&+ u^2_{k\sigma} <\alpha^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}> - v^2_{k\sigma} <\beta^+_{k\sigma}\alpha_{k\sigma}>
\end{aligned}
\qquad /3.8/
$$

$$
\begin{aligned}
<a^+_{k\sigma} d_{k\sigma}> &= u_{k\sigma} v_{k\sigma} (<\beta^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}> - <\alpha^+_{k\sigma}\alpha_{k\sigma}>) \\
&+ u^2_{k\sigma} <\beta^+_{k\sigma} d_{k\sigma}> - v^2_{k\sigma} <\alpha^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}> .
\end{aligned}
\qquad /3.9/
$$

Из /3.8/ и /3.9/ следует, что

$$
<d^+_{k\sigma} a_{k\sigma}> - <a^+_{k\sigma} d_{k\sigma}> = <\alpha^+_{k\sigma}\beta_{k\sigma}> - <\beta^+_{k\sigma}\alpha_{k\sigma}> . \qquad /3.10/
$$

В следующем разделе, для удобства обобщения на корреляционный случай, мы проанализируем одночастичные свойства гамильтониана /3.1/ с помощью метода двухвременных запаздывающих температурных функций Грина /17/.

4. Приближение Хартри-Фока. Метод функций Грина

Введем следующее определение двухвременной запаздывающей температурной одночастичной функции Грина /17/ $<<A(t);B>>$ и ее фурье-образа $<<A|B>>_{\omega}$

$$
\begin{aligned}
<<d_{k\sigma}(t); d^+_{k\sigma}>> &= -i\,\theta(t) <[d_{k\sigma}(t), d^+_{k\sigma}]_+> = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t} <<d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}>>_{\omega} = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\, 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega - \omega'} (e^{h\beta\omega'} + 1)\, J_{k\sigma}(\omega) ,
\end{aligned}
\qquad /4.1/
$$

где $\beta = (kT)^{-1}$, а $J_{k\sigma}$ - спектральная интенсивность, связанная с временными корреляционными функциями следующим образом:

$$
\begin{aligned}
<d^+_{k\sigma} d_{k\sigma}(t)> &= <d^+_{k\sigma}(-t)\, d_{k\sigma}> = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t} J_{k\sigma}(\omega) = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\, n(\omega) \times \{-2\,\mathrm{Im} <<d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}>>_{\omega + i\epsilon}\},
\end{aligned}
\qquad /4.2/
$$

где $n(\omega) = [\exp(h\omega\beta) + 1]^{-1}$ - число частиц с энергией $h\omega$. В приближении Хартри-Фока уравнения для функций Грина решаются точно, и легко найти, что

$$
<<d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}>> = \frac{h}{2\pi}\{h\omega - E^{HF}_{\sigma}(k) - \frac{|V_k|^2}{h\omega - \epsilon_k}\}^{-1} \qquad /4.3/
$$

$$\langle\langle a_{k\sigma}|a^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\left\{h\omega-\epsilon_k-\frac{|v_k|^2}{h\omega-E^{HF}_\sigma(k)}\right\}^{-1} \qquad /4.4/$$

$$\langle\langle d_{k\sigma}|a^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\,\frac{v_k^*}{h\omega-\epsilon_k}\left\{h\omega-E^{HF}_\sigma(k)-\frac{|v_k|^2}{h\omega-\epsilon_k}\right\}^{-1} \qquad /4.5/$$

$$\langle\langle a_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\,\frac{v_k}{h\omega-E^{HF}_\sigma}\left\{h\omega-\epsilon_k-\frac{|v_k|^2}{h\omega-E^{HF}_\sigma(k)}\right\}^{-1} \qquad /4.6/$$

Выражения /4.4/-/4.7/ можно записать в следующем виде /12/:

$$\langle\langle d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\,\frac{h\omega-\epsilon_k}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\left\{\frac{1}{h\omega-\omega_{1k\sigma}}-\frac{1}{h\omega-\omega_{2k\sigma}}\right\} \qquad /4.7/$$

$$\langle\langle a_{k\sigma}|a^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\,\frac{h\omega-E^{HF}_\sigma(k)}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\left\{\frac{1}{h\omega-\omega_{1k\sigma}}-\frac{1}{h\omega-\omega_{2k\sigma}}\right\} \qquad /4.8/$$

$$\langle\langle d_{k\sigma}|a_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\,\frac{v_k^*}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\left\{\frac{1}{h\omega-\omega_{1k\sigma}}-\frac{1}{h\omega-\omega_{2k\sigma}}\right\} \qquad /4.9/$$

$$\langle\langle a_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle = \frac{h}{2\pi}\,\frac{v_k}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\left\{\frac{1}{h\omega-\omega_{1k\sigma}}-\frac{1}{h\omega-\omega_{2k\sigma}}\right\}. \qquad /4.10/$$

Соответствующие корреляционные функции можно найти из /4.8/-/4.11/ с помощью /4.2/

$$\langle d^+_{k\sigma}\, d_{k\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, n(\omega)\, \rho^{d}_{k\sigma}(\omega) = \qquad /4.11/$$

$$= \left\{\frac{\omega_{1k\sigma}-\epsilon_k}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\, n(\omega_{1k\sigma}) - \frac{\omega_{2k\sigma}-\epsilon_k}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\, n(\omega_{2k\sigma})\right\}$$

$$\langle a^+_{k\sigma}\, a_{k\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, n(\omega)\, \rho^{s}_{k\sigma}(\omega) = \qquad /4.12/$$

$$= \left\{\frac{\omega_{1k\sigma}-E^{HF}_\sigma(k)}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\, n(\omega_{1k\sigma}) - \frac{\omega_{2k\sigma}-E^{HF}_\sigma(k)}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\, n(\omega_{2k\sigma})\right\}$$

$$\rho^{\,d}_{\,s\;k\sigma}(\omega) = \frac{\omega_{1k\sigma}-\overset{\epsilon_k}{E^{HF}_\sigma(k)}}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\,\delta(h\omega-\omega_{1k\sigma}) - \qquad /4.13/$$

$$-\frac{\omega_{2k\sigma}-\overset{\epsilon_k}{E^{HF}_\sigma(k)}}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\cdot\delta(h\omega-\omega_{2k\sigma})$$

плотности состояний соответственно d- и s-электронов. Смешанные корреляционные функции имеют более простой вид:

$$\langle a^+_{k\sigma}\, d_{k\sigma}\rangle = \frac{v_k^*}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\{n(\omega_{1k\sigma})-n(\omega_{2k\sigma})\} \qquad /4.14/$$

$$\langle d^+_{k\sigma}\, a_{k\sigma}\rangle = \frac{v_k}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}\{n(\omega_{1k\sigma})-n(\omega_{2k\sigma})\}. \qquad /4.15/$$

С помощью /4.10/-/4.15/ можно вычислить удельную среднюю энергию системы

$$\langle H\rangle = E = N^{-1}\sum_{k,\sigma}\left\{\frac{(E^{HF}_\sigma(k)+\epsilon_k)}{\omega_{1k\sigma}-\omega_{2k\sigma}}(\omega_{1k\sigma}\, n(\omega_{1k\sigma}) -\right.$$

$$- \omega_{2k\sigma} n(\omega_{2k\sigma})) - \frac{2E^{HF}_{\sigma}(k)\epsilon_k}{\omega_{1k\sigma} - \omega_{2k\sigma}} (n(\omega_{1k\sigma}) - \qquad /4.16/$$

$$- n(\omega_{2k\sigma}))\} + (\Delta E)_2 ,$$

где

$$(\Delta E)_2 = -N^{-1} \sum_k \{2|v_k|^2 [\frac{n(\omega_{1k\uparrow}) - n(\omega_{2k\uparrow})}{\omega_{2k\uparrow} - \omega_{1k\uparrow}} + \frac{n(\omega_{1k\downarrow}) - n(\omega_{2k\downarrow})}{\omega_{2k\downarrow} - \omega_{1k\downarrow}}]. \qquad /4.17/$$

- величина, по структуре подобная поправке энергии второго порядка в многопримесной модели Андерсона /2/. Пользуясь аналогией с моделью Андерсона, можно рассмотреть, какую форму приобретает критерий Стонера ферромагнетизма d -электронов.

Рассмотрим случай нулевой температуры и найдем числа заполнения состояний d-электронов из выражения

$$n^d_\sigma = \frac{h}{N\pi} \sum_k \int_{-\infty}^{\mu} d\omega \frac{\Gamma_k(\omega)}{[h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - \Delta_-(\omega)]^2 + \Gamma_k^2(\omega)} , \qquad /4.18/$$

где μ - химический потенциал,

$$\Gamma_k(\omega) = \mathrm{Im}\{\frac{|v_k|^2}{h\omega - \epsilon_k + i\epsilon}\} = \frac{\pi}{h} |v_k|^2 \delta(h\omega - \epsilon_k) \qquad /4.19/$$

$$\Delta_k(\omega) = \mathrm{Re}\{\frac{|v_k|^2}{h\omega - \epsilon_k + i\epsilon}\} = \frac{1}{\hbar} P \frac{|v_k|^2}{h\omega - \epsilon_k}. \qquad /4.20/$$

Введем обозначения

$$n^d_\sigma = N \sum_k f(\mu; E(k) + u n^d_{-\sigma}) \qquad /4.21/$$

$$n = 1/2(n^d_\uparrow + n^d_\downarrow) \qquad /4.22/$$

$$m = 1/2(n^d_\uparrow - n^d_\downarrow). \qquad /4.23/$$

По определению величину m можно представить в виде /18/

$$m = N^{-1} \sum_k \{1/2 f(\mu; E(k) + un - um) - 1/2 f(\mu; E(k) + un + um)\}. \qquad /4.24/$$

Условие возникновения ферромагнетизма в системе d-электронов есть

$$-uN^{-1} \sum_k \frac{\partial f(\mu; E(k) + un)}{\partial(E(k) + un)} > 1. \qquad /4.25/$$

Можно с хорошей степенью точности полагать, что основной вклад вносят d -электроны, расположенные в окрестности поверхности Ферми /2,3/. В этом случае величины $\Gamma_k(\omega)$ и $\Delta_k(\omega)$ можно приближенно заменить их значениями на поверхности Ферми. При этом будем иметь

$$N^{-1} \sum_k \frac{df(\mu; E(k) + un^d_{-\sigma})}{\partial(E(k) + un^d_{-\sigma})} = N^{-1} \sum_k \int_{-\infty}^{\mu} d\omega \frac{\partial \rho^d_{k\sigma}(\omega)}{\partial(E(k) + un_{-\sigma})} =$$

$$= N^{-1} \sum_k \rho^d_{k\sigma}(\mu) = \rho^d_\sigma(\mu) , \qquad /4.26/$$

где

$$\rho^d_{k\sigma}(\omega) = \frac{h}{\pi} \frac{\Gamma_k(\omega)}{(h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - \Delta_k(\omega))^2 + \Gamma_k^2(\omega)} \qquad /4.27/$$

- плотность распределения d -состояний с заданным квазиимпульсом k. Заметим, что представление /4.26/ в случае, когда можно пренебречь эффективным сдвигом

$\Delta_k(\omega)$ энергии d-состояний, в работе [2] интерпретировалось следующим образом. Если не рассматривать сдвига энергии, то величина $\langle\langle d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega$ /4.4/ ведет себя так, как будто имеет место спектр энергетических состояний типа "виртуальных" состояний с энергией

$$\hbar\omega = E^{HF}_{\sigma}(k) + i\hbar\Gamma_k(\omega). \qquad /4.28/$$

Учитывая все сказанное, представим условие /4.25/ в следующем виде:

$$u\rho^{d}_{\sigma}(\mu) > 1, \qquad /4.29/$$

который по форме совпадает с условием Стонера для обычной модели Хаббарда [1]. В работе [12] в пределе нулевой ширины d-зоны численно было показано для рассматриваемого приближения, что область ферромагнитных решений сужается при увеличении степени гибридизации s- и d-зон, т.е. гибридизация уменьшает тенденцию системы к образованию магнитно-упорядоченного состояния. Это можно сразу заключить из критерия /4.29/. Видно, что ферромагнетизм может возникать, когда кулоновское отталкивание u достаточно велико по сравнению с шириной Γ. Так как

$$\Gamma \approx \pi|V|^2 \pi N(\mu), \qquad /4.30/$$

где $N(\omega) = N^{-1}\sum_k \delta(\hbar\omega - \epsilon_k)$ - плотность состояний свободных s-электронов, то легко заметить, что возникновение ферромагнетизма облегчено при малой плотности состояний $N(\mu)$ и малых значениях V, что совпадает с выводами работы [12].

Рассмотренное в данном разделе приближение Хартри-Фока обладает, однако, рядом существенных недостатков. В частности, это приближение нарушает инвариантность системы относительно вращений [18] и тем самым делает более выгодным упорядоченное состояние, преувеличивая тенденцию системы к образованию ферромагнетизма. Чтобы улучшить результаты Хартри-Фока, необходимо рас-

смотреть также и корреляции между антипараллельными спинами. Это особенно интересно для рассматриваемой системы, поскольку, как показано в работе [12], при учете такой корреляции увеличение степени гибридизации благоприятствует возникновению магнитно-упорядоченного состояния, что прямо противоположно результату приближения Хартри-Фока.

5. Учет корреляции

Учет корреляции между антипараллельными спинами проведен довольно полно в рамках приближения Хаббарда в работах [10,12,13]. Здесь мы затронем также вопрос о вычислении смешанных корреляционных функций в данном приближении и остановимся на физической интерпретации результатов. Можно показать, что в приближении Хаббарда [1] функции Грина системы равны:

$$\langle\langle d_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\left\{F_\sigma(\omega) - E(k) - \frac{|V_k|^2}{\hbar\omega - \epsilon_k}\right\}^{-1} \qquad /5.1/$$

$$\langle\langle a_{k\sigma}|a^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega = \frac{h}{2\pi}\left\{\hbar\omega - \epsilon_k - |V_k|^2 F_\sigma(\omega)\right\}^{-1} \qquad /5.2/$$

$$\begin{aligned}\langle\langle d_{k\sigma}|a^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega &= \frac{h}{2\pi}V^*_k\, t(k,\omega);\\ \langle\langle a_{k\sigma}|d^+_{k\sigma}\rangle\rangle_\omega &= \frac{h}{2\pi}V_k\, t(k,\omega),\end{aligned} \qquad /5.3/$$

где

$$F^{-1}_{\sigma}(\omega) = \frac{1-n_{-\sigma}}{\hbar\omega} + \frac{n_{-\sigma}}{\hbar\omega - u} \qquad /5.4/$$

$$t(k,\omega) = F^{-1}_{\sigma}(\omega)\{[(\hbar\omega - E(k))F^{-1}_{\sigma}(\omega) -$$

$$- \frac{|V_k|^2}{h\omega\,(h\omega - \epsilon_k)}\,](\hbar\omega - \epsilon_k)\}^{-1}. \qquad /5.5/$$

Рассмотрим сначала величину /5.1/. Наиболее ясное обсуждение полученного здесь решения было проведено Эльком /13/, которому мы будем следовать. Для функции Грина $\langle\langle d_{k\sigma} | d^{+}_{k\sigma} \rangle\rangle_\omega$ по сравнению с результатом для обычной модели Хаббарда /1/ возникает только один добавочный член $|V_k|^2/(h\omega - \epsilon_k)$. Полюса функции Грина будут определяться уравнением

$$F_\sigma(\omega) - E(k) - |V_k|^2/(h\omega - \epsilon_k) = 0. \qquad /5.6/$$

Отсюда видно, что уравнение для корней в общем случае кубическое. Если рассмотреть предел $u \to \infty$, то уравнение становится квадратным

$$\hbar\omega = E(k)\,(1 - n_{-\sigma}) + \frac{|V_k|^2(1 - n_{-\sigma})}{(\hbar\omega - \epsilon_k)} \qquad /5.7/$$

$$\hbar\omega_{1,2} = \frac{1}{2}\{[\epsilon_k + E(k)(1 - n_{-\sigma})] \pm \qquad /5.8/$$
$$\pm \sqrt{(\epsilon_k - E(k)\,(1 - n_{-\sigma}))^2 + 4|V_k|^2(1 - n_{-\sigma})}\,.$$

В отличие от приближения Хартри-Фока /3.6/, при $E(k)$ и $|V_k|^2$ стоит фактор $(1 - n_{-\sigma})$. Физически это связано с учетом корреляции. При наличии перескоков от узла к узлу число атомных узлов, которые может занять электрон со спином σ и с энергией $E(k)$, уменьшается на фактор $(1 - n_{-\sigma})$. Возникает также другая квазичастичная зона при дополнительной энергии u, но, так как $u \to \infty$, то можно считать эту верхнюю зону пустой. Однако, как указано в работе /13/, могут возникать также и сдвиг и изменение формы d-зоны в зависимости от положения пустой s-зоны и степени $s-d$ гибридизации V_k. Такое изменение

формы эффективно способствует сдвигу d-зоны и особенно существенно для перекрывающихся s-и d-зон. В модели Хаббарда расщепление, использованное Хаббардом /1/, приводит к тому, что присутствие электронов $n_{-\sigma}$ эффективно сужает зону электронов n_σ, но не изменяет центра тяжести зоны. Поэтому в таком приближении гамильтониан Хаббарда дает только парамагнитное решение при $T = 0°$. Улучшенные схемы расщепления приводят к сдвигу зоны, зависящему от $n_{-\sigma}$, что для некоторых случаев приводит к возможности существования ферромагнетизма /19/. Для случая модели Хаббарда с $s-d$ гибридизацией сдвиг возникает и для обычного расщепления Хаббарда. Очень грубо этот эффект можно оценить, пренебрегая зависимостью от $h\omega$ в последнем члене /5.7/

$$\hbar\omega \approx E(k)\,(1 - n_{-\sigma}) - |V_k|^2(1 - n_{-\sigma})/\epsilon_k\,. \qquad /5.9/$$

Тогда нетрудно заметить, что сдвиг будет тем больше, чем больше степень $s-d$ гибридизации V_k, что совпадает с результатом /12/.

Вычисление смешанных корреляционных функций $\langle a^{+}_{k\sigma}\, d_{k\sigma}\rangle$ и $\langle d^{+}_{k\sigma}\, a_{k\sigma}\rangle$, как это видно из /5.3/, /5.5/, в общем случае весьма сложно. Их, однако, можно оценить в пределе большой кулоновской корреляции u. В этом случае

$$t(k,\omega) = \{(\hbar\omega - E(k))(h\omega - \epsilon_k)(1 - n_{-\sigma}) - |V_k|^2\}^{-1}(1 - n_{-\sigma}), \qquad /5.10/$$

уравнение для полюсов становится квадратным и можно провести оценку, как в §4.

Заметим теперь, что массовый оператор, который дает расщепление Хаббарда, кроме того, не зависит от квазиимпульса, что означает нарушение сохранения квазиимпульса при расщеплениях /20/. В работах /21, 22/ обсуждался вопрос о вычислении массового оператора для модели Хаббарда с помощью метода двухвременных температурных функций Грина с учетом соблюдения закона сохранения квазиимпульса при расщеплениях. Было показано, что можно получить зависящий от квазиимпульса массовый оператор $M_k(\omega)$ в пределе слабой связи и низкой плотности в самосогласованном приближении второго порядка:

$$\langle\langle d_{k\sigma} | d^+_{k\sigma} \rangle\rangle = \frac{h}{2\pi} \{ h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - M_k(\omega) \}^{-1}, \qquad /5.11/$$

где

$$M_k(\omega) = u^2/N^2 \sum_{pq} \frac{n_{p+q,-\sigma}[1 - n_{k+p,\sigma} - n_{q,-\sigma}] + n_{k+p,\sigma}\, n_{q,-\sigma}}{h\omega + E(p+q) - E(k+p) - E(q)}. \qquad /5.12/$$

Эти результаты можно обобщить на случай модели с $s-d$-гибридизацией. Тогда получим:

$$\langle\langle d_{k\sigma} | d^+_{k\sigma} \rangle\rangle = \frac{h}{2\pi} \{ h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - M_k(\omega) - \frac{|V_k|^2}{\hbar\omega - \epsilon_k} \}^{-1} \qquad /5.13/$$

$$\langle\langle a_{k\sigma} | a^+_{k\sigma} \rangle\rangle = \frac{h}{2\pi} \{ h\omega - \epsilon_k\, |V_k|^2 (h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - M_k(\omega))^{-1} \}^{-1} \qquad /5.14/$$

$$\langle\langle d_{k\sigma} | a^+_{k\sigma} \rangle\rangle = \frac{h}{2\pi} \frac{V^*_k}{h\omega - \epsilon_k} \{ h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - \qquad /5.15/$$

$$- M_k(\omega) - |V_k|^2 / h\omega - \epsilon_k \}^{-1}$$

$$\langle\langle a_{k\sigma} | d^+_{k\sigma} \rangle\rangle = \frac{h}{2\pi} \frac{V_k}{h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - M_k(\omega)} \times \qquad /5.16/$$

$$\times \{ h\omega - \epsilon_k - |V_k|^2 / (h\omega - E^{HF}_\sigma(k) - M_k(\omega) \}^{-1}.$$

Для величины /5.13/ можно провести рассуждения, подобные приведенным выше, о том, что $s-d$ гибридизация и в случае низкой плотности приводит к добавочному

сдвигу d-зоны, что, вообще говоря, способствует возникновению ферромагнетизма. Более подробное обсуждение критерия возникновения ферромагнетизма при учете корреляции для разных приближений требует отдельного рассмотрения и будет рассмотрено особо.

Таким образом, проведенный в настоящей работе анализ однозонной модели Хаббарда с одночастичной $s-d$-гибридизацией указывает на важность учета последней для реалистических расчетов свойств переходных металлов, в особенности для их магнитных характеристик. Не менее интересно рассмотреть для такой системы ее коллективные характеристики, в особенности поперечную спиновую восприимчивость. Последняя, как известно, определяет спектр возможных спиновых возбуждений в системе и сечение неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Учет $s-d$-гибридизации приводит к появлению вместо обычных стонеровских возбуждений четырех оптических квазистонеровских мод и обычной акустической ветви. Рассмотрение этих вопросов будет опубликовано в следующей работе.

В заключение выражаю глубокую благодарность Е.Пшиставе за прочтение рукописи работы и полезные замечания, а также К.Эльку и Н.М.Плакиде за ценные дискуссии. Я искренне благодарен К.А. Кикоину и Л.А.Максимову за полезные советы и замечания относительно рассмотренной здесь модели.

Литература

1. *J.Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276, 238, 1963.*
2. *P.W.Anderson, Many-Body Physics, ed. C. de Witt, R.Balian, 1968, p. 229 (Gordon and Breach).*
3. *N.F.Mott. Adv. Phys., 13, 325, 1964.*
4. *J.M.Ziman. Proc. Phys. Soc., 86, 337, 1965.*
5. *P.W.Anderson, W.L.Millan. Theory of Mahnetism in Transition Metals, Ed. W.Marshall (Academic Press, 1967).*
6. *V.Heine. Phys.Rev., 153, 673, 1967.*
7. *J.Hubbard. Proc.Phys.Soc., 192, 921, 1966.*
8. *J.L.Beeby. Phys.Rev., 141, 781, 1966.*
9. *H.Ehrenreich, L.Hodges. Methods in Computational Physics, 8, 149 1968 (Academic Press).*

10. D.A.Smith, J.Phys., C1, 1263, 1968.
11. К.А.Кикоин, Л.А.Максимов. ФММ, 28, 43, 1969; ЖЭТФ, 58, 2184, 1970.
12. R.Kishore, S.K.Joshi. Phys.Rev., 2B, 1411, 1970.
13. K.Elk. Phys. Stat. Sol., 48, K93, 1971; JINR, E4-7030, Dubna, 1973.
14. L.C.Bartel. Phys.Rev., B7, 3153, 1973.
15. J.R.Schrieffer, P.A.Wolff. Phys.Rev., 149, 491, 1966.
16. H.Keiter, J.C.Kimball. Intern. J.Magnetism, 1, 233, 1971.
16a. W.S.Verwoerd. Intern.J.Magnetism, 2, 139, 1972.
17. С.В.Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, Москва. 1965.
18. R.M.White. Quantum Theory of Magnetism, 1970 (McGraw-Hill).
19. L.M.Roth. Phys.Rev., 184, 451, 1969.
20. D.M.Edwards, A.C.Hewson. Rev.Mod.Phys., 40, 810, 1968.
21. А.Л.Куземский. ОИЯИ, Р4-7225, Дубна, 1973.
22. W.D.Langer. Phys.Lett., 35A, 45, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 февраля 1974 года.