

УДК: 539.192

ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МОДЕЛИ ХАББАРДА С СИЛЬНЫМ ОТТАЛКИВАНИЕМ

© 2006 В. О. Черановский, А. А. Кравченко

На основі наближеного аналітичного розгляду та числових розрахунків отримані умови існування ферромагнітного впорядкування в скінчених ґраткових кластерах, що описуються моделлю Хаббарда з сильним електронним відштовхуванням.

Одной из наиболее простых решеточных моделей сильно коррелированных электронов является однозонная модель Хаббарда

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (\mathbf{a}_{i\sigma}^+ \mathbf{a}_{j\sigma} + \mathbf{a}_{j\sigma}^+ \mathbf{a}_{i\sigma}) + U \sum_i \mathbf{a}_{i\sigma}^+ \mathbf{a}_{i\sigma} \mathbf{a}_{i-\sigma}^+ \mathbf{a}_{i-\sigma}. \quad (1)$$

Здесь t_{ij} - резонансный интеграл, описывающий перенос электрона между узлами кристаллической решетки (атомами или ионами) с номерами i и j , U энергия кулоновского взаимодействия электронов, находящихся на одном узле (атомной орбитали).

Несмотря на простую алгебраическую структуру модели, ее точный спектр известен только в случае решетки, представляющей однородную цепочку узлов [1]. В общем случае изучение свойств модели Хаббарда представляет сложную задачу и в настоящее время известны только несколько теорем, касающихся характера ее точного спектра.

Отдельный интерес представляет случай бесконечного отталкивания электронов $U = \infty$, когда (1) представляет собой гамильтониан простого метода Хюккеля, спроектированный на подпространство электронных состояний без двукратного заполнения узлов. Даже в этом предельном случае коррелированный характер электронных перескоков между узлами для большинства решеток не позволяет использовать одночастичные расчетные схемы, а возможности численных расчетов ограничены экспоненциальным ростом пространства состояний модели. Тем не менее, бесконечное отталкивание позволяет сформулировать ряд интересных заключений о характере основного состояния и нижней части спектра возбуждений решеток более сложного строения, чем однородная цепочка узлов. Одним из наиболее известных точных результатов в этой области является теорема Нагаоки [2], согласно которой альтернантные решетки с одной дыркой в наполовину заполненной зоне при бесконечном электронном отталкивании имеют ферромагнитное основное состояние. Вопрос о стабильности ферромагнитного состояния при конечной концентрации дырок все еще остается открытым. Тем не менее, для одномерных решеток типа полос, образованных слабо взаимодействующими n -центровыми сегментами, было показано, что когда число электронов превышает число сегментов, в системе образуются магнитные поляроны. Это приводит к появлению интервалов электронных концентраций с устойчивым ферромагнитным упорядочением электронных спинов [3-5]. В реальных магнитных материалах типа оксидов и солей переходных и редкоземельных металлов может наблюдаться только сильное кулоновское отталкивание. Можно предположить, что уменьшение кулоновского отталкивания должно приводить к сужению таких концентрационных интервалов вплоть до их исчезновения, отвечающего подавлению поляронного механизма ферромагнитного упорядочения. Поэтому детальное изучение влияния конечности U на образование магнитных поляронов представляет значительный интерес, как с теоретической точки зрения, так и для прогнозирования путей создания новых квазиодномерных магнитных материалов.

Рассмотрим решетку из слабо взаимодействующих двуцентровых сегментов (рис.1), описываемую гамильтонианом Хаббарда (1) при следующих соотношениях между параметрами: $U \gg |t_1| \gg |t_2|$.

Пусть число электронов в системе не превышает число узлов ($N_e \leq 2N$). При $t_2 = 0$ решетка распадается на набор изолированных сегментов. Основное состояние такого набора вырождено. Кроме того, в этом состоянии на каждый сегмент приходится не более одного электрона

при $N_e \leq N$ и от одного до двух электронов при $N < N_e \leq 2N$. Будем для простоты называть сегменты с одним электроном “единицами”, а сегменты с двумя электронами – “двойками”. Можно показать, что в первом случае спин основного состояния минимальный (равен нулю при четном N_e). Второй случай гораздо интереснее. В случае бесконечного отталкивания конкуренция парных взаимодействий сегментов с различным заполнением и сегментов с одинаковым заполнением приводит к монотонному росту спина основного состояния S_0 при увеличении электронной концентрации $\rho = \frac{N_e}{N}$. Это увеличение заканчивается появлением ферромагнитного упорядочения ($S_0 = 0.5 N_e$) при достижении концентрацией некоторого критического значения ρ_1 . При $U \gg |t_1| \gg |t_2|$ также сначала может наблюдаться рост S_0 . Однако конечное значение U приводит к расщеплению вырожденных состояний сегмента с двумя электронами. В результате этот сегмент получает невырожденное синглетное основное состояние. Поэтому спин S_0 решетки начинает уменьшаться, если электронная плотность превышает некоторое критическое значение $\rho_2 > \rho_1$. Отметим, что $\lim_{U \rightarrow \infty} \rho_2 = 2$ [3]. Таким образом, в решетке из слабо взаимодействующих двуцентровых сегментов, описываемых гамильтонианом Хаббарда с сильным отталкиванием, может наблюдаться интервал электронных концентраций (ρ_1, ρ_2) , зависящий от величины U , в котором основное состояние решетки ферромагнитное.

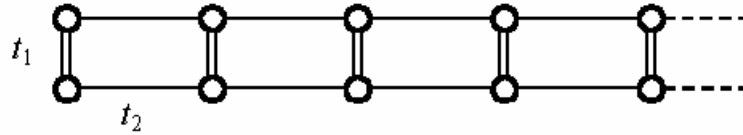


Рис. 1. Анизотропная решетка типа полосы из N двуцентровых сегментов.

Во втором порядке теории возмущений при $U \gg |t_1| \gg |t_2|$ можно пренебречь членами порядка t_2^2/U . Тогда, аналогично случаю бесконечного отталкивания, взаимодействие соседних сегментов типа “единица-единица” описывается гейзенберговским спиновым гамильтонианом

$$\mathbf{H}_{1,1} = \frac{t_2^2}{2|t_1|} (\mathbf{P}_{1,2} - 1) = \frac{t_2^2}{|t_1|} (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - 1/4), \quad (2)$$

где $\mathbf{P}_{i,j}$ - оператор транспозиции спинов с номерами i и j , \mathbf{S}_i - одноэлектронный спиновый оператор, определенный на i -ом узле решетки.

Гамильтониан, описывающий взаимодействие типа “единица-двойка”, в нашем приближении будет иметь вид

$$\mathbf{H}_{1,2} = \frac{2t_1^2}{U} \left[(\mathbf{P}_{1,2} - 1) \mathbf{A}_1^+ \mathbf{A}_1 + (\mathbf{P}_{2,3} - 1) \mathbf{A}_2^+ \mathbf{A}_2 \right] - \frac{t_2}{2} (\mathbf{A}_1^+ \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_2^+ \mathbf{A}_1) (\mathbf{P}_{1,2} + \mathbf{P}_{1,2}), \quad (3)$$

где \mathbf{A}_i^+ - фермиевский оператор рождения электронной пары на i -том сегменте, который действует только на координатную часть полной волновой функции.

Очевидно, что гамильтониан $\mathbf{H}_{1,2}$ коммутирует с оператором перестановки сегментов

$$\mathbf{R} = \mathbf{A}_1^+ \mathbf{A}_2 \mathbf{Q}_{1,3} + \mathbf{A}_2^+ \mathbf{A}_1 \mathbf{Q}_{1,3}^+,$$

где $\mathbf{Q}_{1,3} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$ - оператор циклической перестановки спиновых переменных [3-5].

Это позволяет переписать $\mathbf{H}_{1,2}$ в виде гейзенберговского спинового гамильтониана

$$\mathbf{H}_{1,2} = \frac{2t_1^2}{U}(\mathbf{P}_{1,2} - 1) \pm \frac{t_2}{2}(\mathbf{P}_{1,3} + \mathbf{P}_{2,3}), \quad (4)$$

Теперь легко показать, что взаимодействие двух соседних сегментов с неодинаковым заполнением ведет к ферромагнитному спиновому упорядочению только если $U|t_2| > 8t_1^2$.

Этот же результат можно получить, просто сравнивая энергию синглет-триплетного расщепления “двойки” ($\Delta E_1 = \frac{4t_1^2}{U}$) с разницей энергий взаимодействий “единица-двойка” в нижнем дублетном и квартетном состояниях $\Delta E_2 = 0.5|t_2|$. В решетке из большого числа сегментов на каждую “двойку” приходится пара взаимодействий “единица-двойка”. Это позволяет приближенно записать условие подавления ферромагнитного упорядочения в окрестности “двойки” в виде

$$U|t_2| < 4t_1^2 \quad (5)$$

Можно также предположить, что выполнение условия (5) может приводить к скачкообразному изменению спина основного состояния решетки из слабо взаимодействующих сегментов от максимального значения до минимального (фазовому переходу первого рода по параметру кулоновского отталкивания U).

Основное состояние двух сегментов, описываемых гамильтонианом (2) синглетное. При конечном U основное состояние сегментов, имеющих по два электрона, тоже синглетное, а энергия взаимодействия таких сегментов в нашем приближении равна нулю. Поэтому при $U|t_2| > 4t_1^2$ и $N < N_e \leq 2N$ спиновое упорядочение в решетке будет определяться конкуренцией взаимодействий сегментов с одинаковым и различным заполнением. Аналогично случаю бесконечного электронного отталкивания, рассмотренному в [3], при малом числе “двоек” образуется общая область ферромагнитного упорядочения (магнитный полярон), охватывающая L_1 сегментов. В этом приближении полная энергия решетки из N сегментов имеет вид

$$E_1 = (L_1 - N) \frac{t_2^2}{|t_1|} \ln 2 - 2|t_2| \sum_{i=1}^{N_e - N} \cos\left(\frac{\pi i}{L_1 + 1}\right), \quad (6).$$

Если $N_e = N + 1$ и $N \gg 1$, минимизация этой энергии ведет к простому выражению для L_1

$$L_1 + 1 = \left(\frac{2\pi^2}{\alpha \ln 2}\right)^{1/3}, \quad \alpha_1 = \left|\frac{t_2}{t_1}\right|$$

При $L_1 = N$ основное состояние решетки будет ферромагнитным. Без потери общности положим $|t_1| = 1$. Тогда, вследствие (5) решетка из N сегментов при $N > \left(\frac{U\pi^2}{2 \ln 2}\right)^{1/3}$ и $N_e = N + 1$ не будет иметь ферромагнитного состояния ни при каком значении параметра анизотропии $\alpha_1 = |t_2|$. Это накладывает ограничения на возможные размеры конечных решеточных кластеров (нанокластеров), имеющих ферромагнитное основное состояние. Отметим, что при бесконечном отталкивании подобных ограничений нет.

Размер L_1 общего полярона, образованного несколькими “двойками”, находится минимизацией полной энергии (6). В результате при больших N критическое значение электронной концентрации, выше которой размеры полярона совпадают с размерами всей решетки ($L_1 = N$), определяется формулой

$$\rho_1 = 1 + \left(\frac{3 \ln 2}{2\pi^2} \alpha_1\right)^{1/3} \quad (7)$$

Можно ожидать, что при электронной концентрации меньше критического значения

$$\rho_1^* = 1 + \left(\frac{6 \ln 2}{\pi^2 U} \right)^{1/3} \quad (8)$$

решетка из слабо взаимодействующих сегментов будет иметь основное состояние минимального спина при любом значении параметра анизотропии.

При большом числе “двоек” и большом, но конечном U , аналогичное рассмотрение приведет к полярону, образованному “единицами” на фоне “двоек” и охватывающему L_2 сегментов. Энергия такого полярона равна

$$E_2 = (L_2 - N) \frac{4t_1^2}{U} - 2|t_2| \sum_{i=1}^{2N-N_e} \cos\left(\frac{\pi i}{L_2 + 1}\right). \quad (9)$$

Поэтому при больших N ферромагнитное упорядочение в решетке начинает разрушаться, если электронная концентрация превышает критическое значение

$$\rho_2 = 2 - \left(\frac{6\alpha_2}{\pi^2 \alpha_1} \right)^{1/3}, \quad \alpha_2 = \left| \frac{t_1}{U} \right| \quad (10)$$

Если $\rho_1 \geq \rho_2$, основное состояние решетки будет характеризоваться промежуточным значением полного спина, зависящим от электронной концентрации (не будет ферромагнитным).

Чтобы проверить адекватность проведенного анализа, рассмотрим конечную решетку типа полосы из N двухцентровых сегментов, которая содержит $N+1$ электронов. Такая система состоит из $N-1$ “единицы” и одной “двойки”. Пусть все электроны занумерованы последовательно по сегментам. Тогда гамильтониан решетки имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{t_2^2}{2|t_1|} (\mathbf{P}_{n,n+1} - 1)(1 - \mathbf{A}_i^+ \mathbf{A}_i)(1 - \mathbf{A}_{i+1}^+ \mathbf{A}_{i+1}) + \frac{2t_1^2}{U} (\mathbf{P}_{i,i+1} - 1) \mathbf{A}_i^+ \mathbf{A}_i \right] \\ & + \frac{2t_1^2}{U} (\mathbf{P}_{N,N+1} - 1) \mathbf{A}_N^+ \mathbf{A}_N - \frac{t_2}{2} \sum_{i=1}^{N-1} [(\mathbf{P}_{i,i+1} + \mathbf{P}_{i+1,i+2})(\mathbf{A}_i^+ \mathbf{A}_{i+1} + \mathbf{A}_{i+1}^+ \mathbf{A}_i)] \quad , \quad (11) \end{aligned}$$

$$n = i + \sum_{k=1}^i n_k, \quad n_k = \max(\langle \mathbf{A}_k^+ \mathbf{A}_k \rangle)$$

Матричные элементы гамильтониана (11) легко строятся в пространстве функций

$$\Psi_{i,n}(S, M) = \Phi_n(S, M) \mathbf{A}_i |0\rangle, \quad (12)$$

где $\Phi_n(S, M)$ - функция правильного спина $N+1$ электронов, построенная, например, с помощью диаграмм ветвления [6]

$$\mathbf{S}^z \Phi_n(S, M) = M \Phi_n(S, M), \quad \mathbf{S}^2 \Phi_n(S, M) = S(S+1) \Phi_n(S, M),$$

$|0\rangle$ - координатная функция “вакуумного” состояния без “двоек”.

Для определения зависимости спина основного состояния (11) от параметров модели использовалась численная диагонализация матриц этого гамильтониана, описывающего конечные решеточные кластеры. При этом искались нижние состояния в каждом подпространстве с заданным значением полного спина S . Типичные результаты расчетов приведены ниже.

Легко видеть, что расчеты подтвердили наличие фазового перехода первого рода по параметру электронного отталкивания U при его значении, близком к оценке, полученной по формуле (5). В то же время, вдали от этой критической точки изменение параметра анизотропии α_1 приводит только к постепенному изменению спина основного состояния.

Аналогичное исследование было выполнено для системы, состоящей из $N-1$ “двойки” и одной “единицы” ($N_e = 2N-1$). При бесконечном отталкивании, согласно теореме Нагаоки, основное состояние такой решетки ферромагнитное. Уменьшение отталкивания уменьшает полный спин основного состояния вплоть до минимально возможного значения. Минимизация

энергии полярона, образованного одной “единицей” на фоне “двоек”, дает следующее условие начала подавления ферромагнитного упорядочения

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} > \frac{\pi^2}{2(N+1)^3} \quad (13)$$

Можно также ожидать, что спин основного состояния решетки принимает минимально возможное значение при выполнении условия (5).

Таблица 1. Энергии нижних уровней решеточного кластера из 7 сегментов, на которых находятся 8 электронов ($|t_1|=1$)

α_1	$U \setminus S$	0	1	2	3	4
0.0457	110	-0.8502	-0.8416	-0.8371	-0.8444	-0.8444
	111	-0.8470	-0.8383	-0.8371	-0.8444	-0.8444
	112	-0.8437	-0.8351	-0.8371	-0.8444	-0.8444
0.045	150	-0.7637	-0.7985	-0.8239	-0.8312	-0.8315
0.046		-0.7808	-0.8165	-0.8428	-0.8501	-0.8500
0.047		-0.7980	-0.8345	-0.8617	-0.8690	-0.8684

Для проверки адекватности выше приведенного анализа для заполнения $N_e = 2N - 1$ использовался эффективный гамильтониан следующего вида:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{2t_1^2}{U} (\mathbf{P}_{n,n+1} - 1) \mathbf{A}_i^+ \mathbf{A}_i \right] - \frac{t_2}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \left[(\mathbf{P}_{n,n+1} + \mathbf{P}_{n+1,n+2}) (\mathbf{A}_i^+ \mathbf{A}_{i+1} + \mathbf{A}_{i+1}^+ \mathbf{A}_i) \right], \quad (14)$$

$$n = i + \sum_{k=1}^i n_k - 1, \quad n_k = \max(\langle \mathbf{A}_k^+ \mathbf{A}_k \rangle)$$

Типичные численные расчеты нижних энергетических уровней решеточных кластеров с заданным значением полного спина при различных параметрах модели представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергии нижних уровней фрагмента решетки ($N = 5$, $N_e = 9$) Жирным шрифтом выделено основное состояние решетки при заданных параметрах α_1 и U , $|t_1|=1$

α_1	$U \setminus S$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
0.07	50	-0.3353	-0.3206	-0.2627	-0.1949	-0.1212
	100	-0.1891	-0.2006	-0.1827	-0.1549	-0.1212
	250	-0.1225	-0.1287	-0.1347	-0.1309	-0.1212
	350	-0.1167	-0.1210	-0.1255	-0.1263	-0.1212
	700	-0.1144	-0.1167	-0.1185	-0.1206	-0.1212

Легко видеть, что уменьшение электронного отталкивания приводит к монотонному понижению полного спина, как и предсказывало простое поляронное рассмотрение. Несмотря на малый размер рассмотренного кластера, для него довольно хорошо выполняется формула(13), согласно которой ферромагнитное состояние начинает разрушаться при $U < 625$. Условие (5) приводит к стабильности дублетного состояния изученной решетки при $U < 57$, что также согласуется с проведенными расчетами.

Отметим в заключение, что параметр U в наших расчетах брался в единицах $|t_1|$. Таким образом, он вполне может принимать реалистические значения для изученной в работе области, если мала величина $|t_1|$, т.е. ослаблено взаимодействие между узлами магнитной подрешетки. Такая картина, по-видимому, наблюдается в некоторых комплексах переходных металлов, например, $(C_5H_{12}N)_2CuVg_4$. Магнитные свойства этого соединения (температурная зависимость магнитной восприимчивости и наличие двух фазовых переходов по полю) хорошо описываются

ся изотропной гейзенберговской моделью типа спиновой лестницы с обменными константами порядка 10К [7]. Однако в подобных солях меди возможно установление слабого ферромагнетизма за счет анизотропных взаимодействий (эффект Дзялошинского), последовательный учет которых в рамках предложенной модели представляет отдельную, более сложную задачу.

Авторы выражают благодарность проф. В.А. Стародубу за ценную информацию по эффекту Дзялошинского в солях переходных металлов.

Литература

1. Lieb E.H., Wu F.Y. Phys.Rev.Lett. 1968, V.20, No. 25, P. 1445-1448.
2. Nagaoka Y. Phys.Rev. 1966, V.147, No.1, P.392-495.
3. Krivnov V.Ya., Ovchinnikov A.A., Cheranovskii V.O. Synthetic Metals. 1989, V.33, No.1, P.65-79.
4. Cheranovskii V.O. International. Journal of Quantum Chemistry. 1992, V.41, No.1, P.695-708.
5. Cheranovskii V.O., Esenturk O., Pamuk H.O. Physical Review B. 1998, V.58, No.18, P. 12260-12266.
6. Черановский В.О. Теоретическая и Экспериментальная Химия 1984, Т.20, №4, С.468-472.
7. Watson B.C. *et. al.* Phys.Rev.Lett. 2001, V.86, No.22, P. 5168-5171.

Поступила в редакцию 10 июня 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. O. Cheranovskii, A. A. Kravchenko. Ferromagnetic ordering in the Hubbard model with strong repulsion.

The conditions of the existence of ferromagnetic ordering in finite lattice clusters described by the Hubbard model with strong electron repulsion have been found on the base of approximate analytical approach and numerical study.