

ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ  
ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ В МОДЕЛИ ХАББАРДА.

А.А.Мирзоев, С.П.Довгопол  
e-mail: mirzoev@physics.tu-chel.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г.Челябинск, Россия  
Екатеринбургский педагогический университет, г.Екатеринбург, Россия

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сужение зоны проводимости щелочных металлов при уменьшении плотности вблизи критической точки должно приводить к тому, что отношение ширины зоны  $\Delta$  к энергии кулоновского отталкивания электронов на одном узле  $U$  становится малой величиной. Как известно, именно малость этого отношения для большинства переходных металлов обуславливает сложность их магнитных свойств. Весь спектр этих свойств не может быть полностью объяснен ни в рамках теории локальных атомных моментов, ни в рамках теории коллективизированных электронов, поэтому в настоящее время для описания магнитных свойств таких систем широко используется модель Хаббарда [1], объединяющая в какой-то мере оба этих подхода. В связи с этим представляет интерес использование данной модели для анализа магнитной восприимчивости жидких щелочных металлов в области перехода металл-неметалл.

Переходу металл-неметалл соответствует область значений параметров модели

$$k_B T \ll \Delta \ll U, \quad (1)$$

поэтому естественно попытаться получить решение в виде ряда по степеням малого параметра  $\Delta/U$ . Такой подход анализировался в работе [2] и было показано, что использовать обычную теорию возмущений в атомном пределе ( $\Delta \rightarrow 0$ ) затруднительно, ввиду высокой кратности вырождения энергетических уровней невозмущенного гамильтониана. В связи с этим представляется интересным получить выражение для парамагнитной восприимчивости для наполовину заполненной зоны прямым вычислением, используя, однако, не обычные методы теории возмущения, а более удобный метод корреляционных функций Церковникова [3]. Такое вычисление позволяет связать параметры восприимчивости с характеристиками жидкого металла и провести сравнение с экспериментальными результатами на примере перехода металл-неметалл в жидком цезии.

## 2. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР В МОДЕЛИ ХАББАРДА.

Имея целью использование метода Церковникова [3], разобьем гамильтониан Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} (E_d + \frac{U}{2} n_{i-\sigma}) \quad (2)$$

на невозмущенный гамильтониан  $H_0$  и возмущение  $V$ , в качестве которого выберем оператор кинетической энергии электронов

$$V = \sum_{ij\sigma} T_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma}$$

Введем операторы  $A_{i\sigma}^\eta = d_{i\sigma} X_{i-\sigma}^\eta$ , где  $\eta = \pm$ ,  $X_{i\sigma}^+ = n_{i\sigma}$  и  $X_{i\sigma}^- = (1 - n_{i\sigma})$ , для которых выполняются соотношения

$$[A_{i\sigma}^\eta, H_0] = \omega_\eta A_{i\sigma} \quad (2)$$

где  $w_+ = E_d + U$  и  $w_- = E_d$

Тогда, согласно [3], для антикоммутирующих функций Грина  $\langle\langle A_{j\sigma}^\eta(t) | A_{i\sigma}^{\eta+} \rangle\rangle$  можно записать следующее выражение

$$G_\eta(t) = \langle\langle A_{j\sigma}^\eta(t) | A_{i\sigma}^{\eta+} \rangle\rangle_H = -i\theta(t) \langle X_{i-\sigma}^\eta \rangle_H \mathbf{exp}(-iE_\eta t) \quad (3)$$

где  $\langle\langle \dots \rangle\rangle_H$ , обозначает усреднение с полным гамильтонианом  $H$ ,  $\theta(t)$  - обычная ступенчатая функция, а величины  $E_\eta$  определяются соотношением

$$E_\eta = \omega_\eta + \frac{\langle [J_{i\sigma}^\eta, A_{i\sigma}^\eta]_+ \rangle_H}{\langle [A_{i\sigma}^\eta, A_{i\sigma}^{\eta+}]_+ \rangle_H} - i \int_0^t d\tau \left( 1 - \frac{t}{\tau} \right) \left\{ \frac{\langle [J_{i\sigma}^\eta(\tau), J_{i\sigma}^{\eta+}]_+ \rangle_H}{\langle [A_{i\sigma}^\eta(\tau), A_{i\sigma}^{\eta+}]_+ \rangle_H} - \frac{\langle [J_{i\sigma}^\eta(\tau), A_{i\sigma}^{\eta+}] [A_{i\sigma}^\eta(\tau), J_{i\sigma}^{\eta+}] \rangle_H}{\left( \langle [A_{i\sigma}^\eta(\tau), J_{i\sigma}^{\eta+}] \rangle_H \right)^2} \right\} \quad (4)$$

В этом выражении операторы  $J_{i\sigma}^\eta$  определены следующим образом:

$$J_{i\sigma}^\eta = [A_{i\sigma}^\eta, V] = \sum_{j \neq i} T_{ij} (X_{i-\sigma} d_{j\sigma} + d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^+ d_{i\sigma} + d_{j-\sigma}^+ d_{i-\sigma} d_{i\sigma})$$

Чтобы получить выражение для  $E_\eta$  с точностью до второго порядка по  $(T_{ij}/U)$  достаточно проводить вычисление временной зависимости и усреднение в (4) с гамильтонианом  $H_0$ , поскольку операторы  $J_{i\sigma}^\eta$  имеют первый порядок по возмущению. В этом приближении, учитывая, что усреднение на каждом узле проводится независимо (так, что отличными от нуля будут лишь члены, содержащие четные степени матричных элементов  $T_{ij}$ ) и  $A_{i\sigma}(t) = A_{i\sigma} \mathbf{exp}(-i\omega_\eta t)$ , получаем следующий результат:

$$E_\eta = \omega_\eta - i \int_0^t d\tau \left( 1 - \frac{t}{\tau} \right) \langle X_{i-\sigma} \rangle^{-1} \left\langle \sum_j T_{ij} T_{ji} [X_{j-\sigma} + (n_{i-\sigma} - n_{j-\sigma})(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})^2 + e^{in_{i\sigma}U} (2X_{j-\sigma}^- X_{i-\sigma}^+ - (n_{i-\sigma} - n_{j-\sigma})(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})^2)] \right\rangle \quad (5)$$

Поскольку нас интересует парамагнитная область, будем рассматривать пространственно-однородное парамагнитное решение

$$\langle n_{i\sigma} \rangle \equiv \langle n_\sigma \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle = n/2 \quad ; \quad \langle X_{i\sigma}^+ \rangle = \langle n_\sigma \rangle, \quad \langle X_{i\sigma}^- \rangle = (1 - \langle n_\sigma \rangle) \quad (6)$$

Тогда из (5) и (6) получаем:

$$E_{\eta} = \omega_{\eta} - i\Delta_2 \int_0^t d\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left[1 + 2\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle e^{i\eta U \tau}\right] \quad (7)$$

Как известно, обычное приближение массового оператора, в котором можно выделить энергию и затухание элементарных возбуждений, соответствует переходу к пределу  $t \rightarrow \infty$ . Однако из (7) видно, что при  $t \rightarrow \infty$  величины  $E_{\eta}$  расходятся. Это связано с тем, что вычисленная с гамильтонианом  $H_0$  зависимость коррелятора  $\langle [J_{\eta}(\tau), J_{\eta}^+]_{+} \rangle_{H_0}$  от времени оказывается незатухающей.

На самом же деле коррелятор должен затухать с некоторой постоянной времени  $\tau_c \ll t$ , и тогда устраняются трудности, связанные с переходом к пределу. Для получения требуемой временной зависимости необходимо улучшить используемое приближение и рассчитать временную зависимость коррелятора также с точностью до второго порядка по возмущению. Для этого применим метод

Церковникова к расчету временной зависимости члена  $\frac{\langle [J_{i\sigma}^{\eta}(\tau), J_{i\sigma}^{\eta+}]_{+} \rangle_{H_0}}{\langle [A_{i\sigma}^{\eta}(\tau), A_{i\sigma}^{\eta+}]_{+} \rangle_{H_0}}$ .

Опуская громоздкие, но несложные вычисления, приведем окончательный результат:

$$\frac{\langle [J_{i\sigma}^{\eta}(\tau), J_{i\sigma}^{\eta+}]_{+} \rangle_{H_0}}{\langle [A_{i\sigma}^{\eta}(\tau), A_{i\sigma}^{\eta+}]_{+} \rangle_{H_0}} = \Delta_2 \exp\left(-\frac{\Delta_4 t^2}{8\Delta_2}\right) \left[1 + 2\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle \exp(-iUt)\right] \quad (8)$$

Здесь введены обозначения

$$\Delta_2 = \sum_j T_{ij} T_{ji}, \quad \Delta_4 = \sum_{jj''} T_{ij} T_{jj''} T_{j''i} \quad (9)$$

и мы опустили в (8) сдвиг частоты  $\sim(1/U)$ , поскольку этот сдвиг даст в конечном результате малый вклад  $\sim(T_{ij}/U)^2$ . Кроме того, предполагая в дальнейшем рассматривать область вблизи половинного заполнения ( $n=1$ ), мы рассчитали в (8) показатели экспонент при  $n=1$ , пренебрегая слабой зависимостью этих величин от степени заполнения зоны.

Теперь при наличии фактора обрезания  $\exp(-\Delta_4 t^2/8\Delta_2)$  мы можем положить верхний предел при интегрировании по  $t$  в (7) равным бесконечности. Ограничиваясь членами первого порядка по  $(T_{ij}/U)$ , получим следующее выражение для комплексных энергий возбуждения

$$E_{\eta} = \omega_{\eta} + 2\Delta_2 \frac{\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle}{U} - i\Delta_2 \sqrt{\frac{\pi\Delta_2}{\Delta_4}} \quad (10)$$

Используя полученные результаты для энергий нетрудно записать соответствующие выражения для спектральной плотности  $I_{\sigma}^{\eta}(\omega)$  корреляторов  $\langle A_{j\sigma}^{\eta+} A_{j\sigma}^{\eta} \rangle$ :

$$I_{\sigma}^{\eta}(\omega) = \frac{\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle}{\pi} \frac{1}{\left(\omega - \omega_{\eta} - 2\Delta_2 \eta \langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle / U\right)^2 + \Delta^2} \quad (11)$$

где  $\Delta = \Delta_2 \sqrt{(\pi\Delta_2 / 2\Delta_4)}$ . Учитывая, что  $\sum_{\eta} \langle A_{i\sigma}^{\eta+} A_{i\sigma}^{\eta} \rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle$ , получаем самосогласованное уравнение

( $f(\omega)$  - функция Ферми-Дирака):

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \int d\omega f(\omega) \left[ \frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - \omega_{\eta} - 2\Delta_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) / U)^2 + \Delta^2} + \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - \omega_{\eta} + 2\Delta_2(\langle n_{-\sigma} \rangle / U))^2 + \Delta^2} \right] \quad (12)$$

### 3. ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В МОДЕЛИ ХАББАРДА.

Запишем уравнение самосогласования (12) в более компактном виде

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} \rangle F_1^{\sigma} + (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle) F_2^{\sigma} \quad (13)$$

где введены обозначения:

$$F_{1,2}^{\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) g_{1,2}^{\sigma}(E) \quad (14)$$

$$g_1^{\sigma}(E) = \frac{1}{(E - E_d - U - 2\Delta_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) / U)^2 + \Delta^2} ; \quad g_2^{\sigma}(E) = \frac{1}{(E - E_d - 2\Delta_2 \langle n_{-\sigma} \rangle / U)^2 + \Delta^2}$$

Для парамагнитного случая из (13) получаем уравнение

$$\langle n \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle = \frac{F_2}{1 - F_1 + F_2} \quad (15)$$

определяющее химпотенциал системы  $\mu$ . Из (15) следует также

$$\frac{d\langle n_{\sigma} \rangle}{dH} = \mu_B \left\{ \frac{G_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) + G_1 \langle n_{-\sigma} \rangle}{(1 - F_2 + F_1) + \frac{2\Delta_2}{U} (G_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) + G_1 \langle n_{-\sigma} \rangle)} \right\} \quad (16)$$

где

$$G_{1,2} = \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \frac{d}{dE} g_{1,2}(E).$$

Данное выражение можно преобразовать к виду

$$k_B T G_{1,2} = F_{1,2} (1 - F_{1,2}) + R_{1,2}$$

где

$$R_{1,2} = F_{1,2} - \int_{-\infty}^{\infty} dE f^2(E) g_{1,2}(E) \quad (17)$$

Из (13) следует, что :

$$(1 - F_1) \langle n_{\sigma} \rangle = F_2 (1 - \langle n_{\sigma} \rangle) = \frac{1}{2} \langle m^2 \rangle \quad (18)$$

и можно переписать (24) в виде

$$\frac{d\langle n_+ \rangle}{dH} = \mu_B \frac{\frac{1}{2}\langle m^2 \rangle + \delta}{k_B T + \frac{2\Delta_2}{U}(\frac{1}{2}\langle m^2 \rangle + \delta)} \quad (19)$$

где зонная добавка  $\delta$  определяется выражением

$$\delta = \frac{R_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle) + R_1 \langle n_{-\sigma} \rangle}{1 - F_2 + F_1}$$

Такое представление удобно, когда  $\delta \ll \langle m^2 \rangle$ . Это условие выполняется в случае сильной кулоновской корреляции  $(U/T_{ij}) \gg 1$  для зоны заполненной точно наполовину. В этом случае уровень Ферми  $E_F = E_d + U/2$ ,  $\langle n \rangle = 1/2$ , и с точностью до малой величины  $\varepsilon = \exp(-U/2k_B T)$  получаем

$$\delta \approx \frac{1}{2} \varepsilon \ll 1$$

Следовательно, в соответствии с (19), в случае зоны, заполненной точно наполовину, восприимчивость системы будет описываться законом Кюри-Вейсса

$$\chi = \frac{\mu_B^2 \langle m^2 \rangle}{kT + \Theta}, \quad (20)$$

где

$$\Theta = \frac{\Delta_2}{U} \langle m^2 \rangle \quad (21)$$

В остальных случаях, когда зонная поправка  $\delta$  не мала, удобнее пользоваться выражением (16), которое приводит к независимой от температуры корреляционно-усиленной восприимчивости Паули

$$\chi = \frac{\mu_B^2 \rho(E_F)}{(1 - F_2 + F_1)} \quad (22)$$

где  $\rho(E_F)$  - плотность электронных состояний системы, а  $[1 - F_1 + F_2]^{-1}$  - фактор корреляционного усиления.

### 3. Магнитная восприимчивость жидкого цезия

Для щелочных металлов с наполовину заполненной s - зоной,  $\langle m^2 \rangle = 1$ , и в соответствии с (20),

имеем:

$$\Theta = \chi^{-1} - \frac{k_B T}{\mu_B^2} = \frac{\Delta_2}{\mu_B^2 U} \quad (23)$$

Как известно [4], величина  $\Delta_2$  связана со среднеквадратичной шириной зоны  $\Delta$  соотношением  $\Delta_2 = \Delta^2$ . Методом рекурсии [5] был проведен расчет валентной s-зоны жидкого цезия при температурах 323, 573, 773, 973, 1073, 1173, 1373, 1673 К. Атомная структура жидкого цезия

моделировалась на основе экспериментальных данных [ 6 ] методами обратного Монте-Карло (ОМК) и была любезно предоставлена нам Д.К. Белашенко.

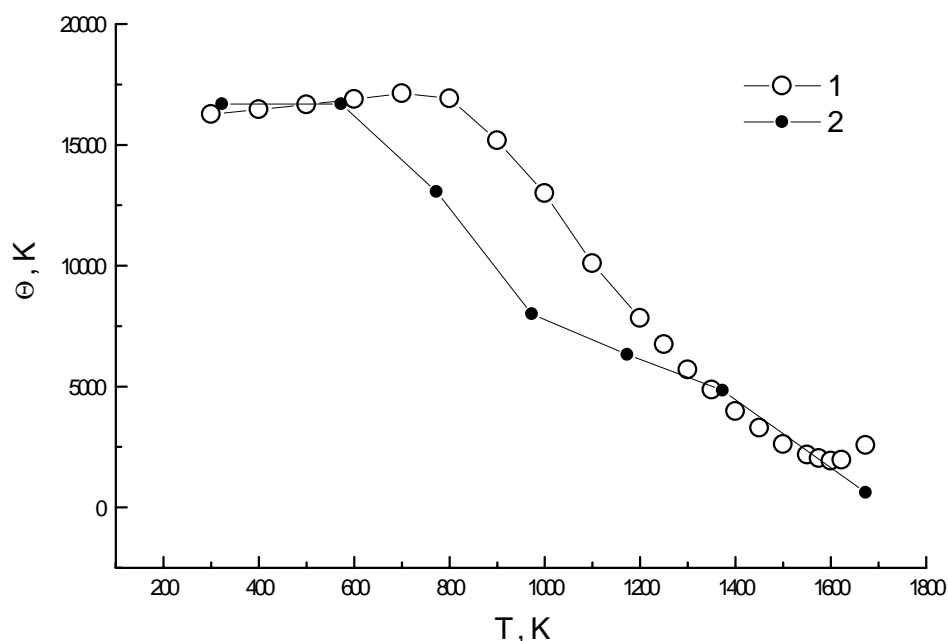


Рис.1 Температурная зависимость температуры Кюри  $\Theta$  : 1 - по экспериментальным данным [7] ,2 - расчет по (23) для  $U=4.7$  эВ

Для определения параметров гамильтониана сильной связи методом СС-ЛМТО был проведен расчет s-зоны ГЦК и ОЦК металлического цезия в твердой фазе. Полученные значения ширины зоны проводимости при разных температурах позволили определить температурную зависимость параметра  $\Theta$  по соотношению (23). На рис.1 полученные расчетные значения сравниваются с величиной температуры Кюри, извлеченной из измерений магнитной восприимчивости [7]. К сожалению, не существует надежных оценок величины энергии кулоновского отталкивания электронов на одном узле  $U$ . Поэтому значение  $U=4.7$  эВ было выбрано так, чтобы добиться согласия с экспериментом при температуре плавления. Выбранное значение представляется вполне разумным, поскольку  $U \approx e^2/R_{VZ} = 4.5$  эВ. Таким образом можно считать, что результаты расчета неплохо согласуются с экспериментом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе метода Ю.Церковникова в данной работе получено выражение для массового оператора функции Грина модели Хаббарда до второго порядка теории возмущений по параметру  $T_{ij}/U$ . На основе найденной функции Грина получено выражение для парамагнитной восприимчивости металла с узкой наполовину заполненной зоной. Показано, что для данного случая восприимчивость имеет вид закона Кюри-Вейсса и может быть использована для объяснения экспериментально

наблюдаемой зависимости восприимчивости жидкого цезия в широком диапазоне температур вплоть до перехода металл-неметалл.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubbard J. -Electron correlations in narrow energy bands. I. //Proc.Roy. Soc.A . 1963 .V.276. P.238-248.
2. Esterling D.M., Langer R.V. - Hubbard model. I. Degeneracy in the atom limit. //Phys.Rev. B . 1970 . V.1 . N 5, P.2231-2237.
3. Церковников Ю.А. - О расцеплении цепочек уравнений для двухвременных функций Грина.//ТМФ . 1971. Т.7. N 2. С.250-261.
4. Heine V., Bullett R., Haydock R. and Kelly M.J. - Solid State Physics, V.35 // Academic Press, New-York, 1980.-360 с.
5. Haydock R. - The recursive solution of the Shrodinger equation // Solid State Physics. V.35. 1980.P.215-293.
6. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. - The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V.91. P.1327-1330.
7. Freyland W. - Magnetic susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium. //Phys.Rev. B V.20. N 12. P.5104-5110.