

# РОЛЬ ОРБИТАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ $\text{LaMnO}_3$ В РЕЖИМЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

*В. А. Гавричков\**, *С. Г. Овчинников*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

*Л. Е. Якимов*

*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М. Ф. Решетнева  
660014, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 30 сентября 2005 г.

Электронная структура недопированных и слабодопированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  рассчитана в рамках обобщенного метода сильной связи с явным учетом сильных внутриатомных корреляций. Как следует из расчета, в орбитально-разупорядоченном недопированном антиферромагнетике  $\text{LaMnO}_3$  основное состояние было бы металлическим, несмотря на мотт-халбардовскую корреляционную щель в спектре квазичастиц. Благодаря орбитальному упорядочению стабилизируется диэлектрическое состояние, как в антиферромагнитной, так и в парамагнитной фазах. Вблизи потолка валентной зоны обнаружены внутрищелевые состояния поляронной природы со спектральным весом, пропорциональным концентрации допирования в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . С ростом допирования в ферромагнитной фазе появляется состояние металла с металлическими характером для одной спиновой подзоны и диэлектрического типа для другой спиновой подзоны, так называемое полуметаллическое состояние.

PACS: 71.10.-w

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Стартовой точкой большинства дискуссий о механизме магнитосопротивления, переходах металл–диэлектрик и ферромагнетик (ФМ)–парамагнетик (РМ) в манганитах является модель двойного обмена [1]. Как было показано Андерсоном и Хасегавой, де Женем [2, 3] физика двойного обмена состоит в том, что амплитуда перескока  $t$  зависит от спиновой конфигурации на двух ближайших узлах. Модель двойного обмена дает интуитивно понятное объяснение как для взаимосвязи спиновых и зарядовых степеней свободы, так и для подвижности носителей. Проблема состоит в том, что количественно величина эффекта изменения проводимости при переходе металл–диэлектрик не воспроизводится в модели

двойного обмена [4]. Действительно, в парамагнитном случае ( $T > T_C$ ) можно считать, что угол между двумя ближайшими спинами равен  $90^\circ$ , и, таким образом, амплитуда интеграла перескока  $t_{eff}$  сокращается в  $\cos(90^\circ/2) = 0.7$  раз от своей величины в ферромагнетике. Это подразумевает уменьшение проводимости во столько же раз. Хорошо известно, что в эксперименте проводимость уменьшается на 2–3 порядка при переходе ФМ  $\leftrightarrow$  РМ. Несоответствие в порядках величины эффекта указывает на иные причины, необходимые для объяснения изменений в проводимости при переходе ФМ  $\leftrightarrow$  РМ. Другой вывод состоит в том, что ширина квазищелевой зоны также сокращается в 0.7 раз от своей величины в ферромагнетике. Это подразумевает небольшое увеличение плотности состояний на  $E_F$  в РМ-фазе. Последнее противоречит экспериментальным фактам, свидетельствующим

\*E-mail: gav@iph.krasn.ru

об образовании псевдощели на  $E_F$  при повышении температуры выше  $T_C$ . Действительно, проводимость определяется концентрацией носителей  $n$  и их подвижностью  $\mu$ :  $\sigma = ne\mu$ . В модели двойного обмена изменение подвижности носителей является доминирующим эффектом из-за соответствующих изменений амплитуды интеграла перескока. К сокращению подвижности также приводят эффекты андерсоновской локализации благодаря, например, беспорядку в расположении спинов  $t_{2g}$ -электронов. Однако ни один из этих эффектов не влияет существенно на плотность состояний на  $E_F$ . В работах по эффекту Холла [5] и в работах по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [6] ясно наблюдается, что переход металл–диэлектрик происходит благодаря изменению числа носителей (т.е. в плотности состояний на  $E_F$ ), а не подвижности. Такое расхождение в выводах экспериментальных работ и модели двойного обмена уже невозможно охарактеризовать исключительно как количественное.

Другой фронт исследования представлен работами из первых принципов, где исследуется электронный спектр манганитов в зависимости от типа магнитного и орбитального упорядочения, величины допирования и вида дисторсий кристаллической структуры. Их отличительной чертой является реалистичный подход к зонной структуре манганитов. Однако применимость самого такого одноэлектронного подхода к расчету зонной структуры  $\text{LaMnO}_3$  вызывает вопросы. Действительно, в согласии с оценками [7] величина одноузельного кулоновского взаимодействия  $U$  приблизительно 8 эВ в  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ , а величина  $\Delta$  — энергия зарядовых  $pd$ -флуктуаций 4.5 эВ для  $\text{LaMnO}_3$  и 2 эВ для  $\text{SrMnO}_3$ . Поэтому в соответствии с классификационной схемой Заанена–Завадского–Аллена [8] эти соединения должны быть отнесены к диэлектрикам «с переносом заряда», где электронные корреляции формируют основное диэлектрическое состояние. Действительно, одноэлектронные расчеты в рамках теории функционала плотности (LSDA DFT) [9] дают металлическое состояние для кубической структуры в соответствии с частично заполненной  $d$ -зоной. Аналогичный результат имеет место и для недопированных купратов типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [10].

Перманентный недостаток одноэлектронных расчетов LSDA и LDA+ $U$  также связан с тем, что для образования большого магнитного момента в FM- и AFM-фазах в расчет вводится гигантское обменное расщепление квазичастичных состояний по спину ( $\sim 3$  эВ для  $t_{2g}$ -состояний марганца). Это приводит

к некорректным результатам для AFM- и PM-фаз. Например, в работе [9] утверждается, что спектры квазичастиц с различной проекцией спина в AFM отличны друг от друга. Это странный результат, так как для носителей с различной проекцией спина AFM-фон выглядит совершенно идентичным. Для PM-фазы щель обменной природы отсутствует и спин-поляризованные расчеты, как и LDA, приводят к металлическому состоянию.

Для разрешения упомянутых несоответствий мы исследуем зонную структуру манганитов, используя значительно переработанный обобщенный метод сильной связи, ранее предложенный нами для слоистых купратов [11]. Очевидно, что различия в физике этих двух групп соединений настолько велики, что простые изменения в параметрах этого метода их совершенно не воспроизводят. Помимо двух различий технического характера в расчетах манганитов и купратов, обусловленных трехмерностью кубического кристалла  $\text{LaMnO}_3$  и высокоспиновыми многоэлектронными термами  $d^5$ -,  $d^4$ - и  $d^3$ -конфигурации марганца, имеется также отличие, связанное с орбитальным упорядочением в манганитах. В результате наблюдается сосуществование различных магнитных и орбитальных упорядочений [12], аналога которому в купратах нет.

Для того чтобы развить обобщенный метод сильной связи для расчета квазичастичного спектра в орбитально-упорядоченном  $\text{LaMnO}_3$ , мы построили двухподрешеточное конфигурационное пространство на высокоспиновых состояниях, соответствующих основным состояниям ячейки с различным количеством электронов. Затем, используя технику операторов Хаббарда, действующих в пространстве высокоспиновых состояний, вычислили дисперсию как для AFM-, так и для FM- и PM-фаз.

Результаты наших расчетов свидетельствуют о том, что, несмотря на щель Мотта–Хаббарда, основное состояние неискаженного кубического  $\text{LaMnO}_3$ , обладающего AFM-упорядочением, было бы металлическим по простой причине вырождения  $e_g$ -орбиталей (модель Хаббарда при  $U \rightarrow \infty$  с заполнением 1/4 дает металлическое состояние). Существование ян-теллеровских дисторсий, расщепляющих  $e_g$ -уровень на величину  $\Delta\epsilon$ , приводит к основному диэлектрическому состоянию. Следствием орбитального упорядочения в AFM- и PM-фазах является наличие на потолке валентной зоны двух различных типов зон, разделенных энергетическим интервалом порядка  $\Delta\epsilon$ . В FM-фазе имеет место различие в спектрах квазичастиц с различной проекцией спина. Однако это не простая раздвижка

спиновых подзон, как в LSDA-расчетах. Различия в спектрах в FM-фазе образуются благодаря перераспределению спектральной интенсивности между состояниями носителей с различной проекцией спина. В то же время в AFM- и RM-фазах квазичастичный спектр остается вырожденным двукратно по спину носителя.

План статьи следующий:

формулировка многоэлектронной модели и построение гамильтониана в двухподрешеточном состоянии орбитального антиферромагнетизма приводится в разд. 2;

раздел 3 посвящен точной диагонализации многоэлектронного гамильтониана на базе высокоспиновых конфигураций:  $d^5p^6$  ( $S = 5/2$ ),  $d^4p^6 + d^5p^5$  ( $S = 2$ ),  $d^3p^6 + d^4p^5 + d^5p^4$  ( $S = 3/2$ );

построение операторов Хаббарда на этом базисе и вывод дисперсионного уравнения обобщенного метода сильной связи для зонной структуры квазичастиц содержится в разд. 4;

наконец, в разд. 5, анализируется полученная зонная структура в AFM- и RM-фазах недопированного, а также в FM- и RM-фазах допированных  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с концентрацией дырок  $x \approx 0.2-0.3$ . Последний — шестой — раздел содержит выводы.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ГАМИЛЬТОНИАН

Начнем вычисления с утверждений, которые представляются нам обязательными при постановке задачи в свете последних исследований манганитных материалов и без которых, вероятно, любое теоретическое исследование будет неполноценным. Для построения вычислительной схемы для оксидов марганца  $\text{LaMnO}_3$  необходимы

учет эффектов орбитального упорядочения (кооперативного эффекта Яна–Теллера) [12];

построение конфигурационного пространства электронной системы на базе высокоспиновых состояний;

учет  $\text{Mn}3d\text{--}O2p$ -гибридизации для корректного описания расщепления  $\text{Mn}3d$ -состояний в поле лигандов [13];

выбор корректной схемы расчета эффектов сильных электронных корреляций в спектре квазичастиц [14–16].

В подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию корреляционных эффектов в электронной структуре манганитов [17–21], роль кислородных  $2p$ -орбиталей заключается в обосновании

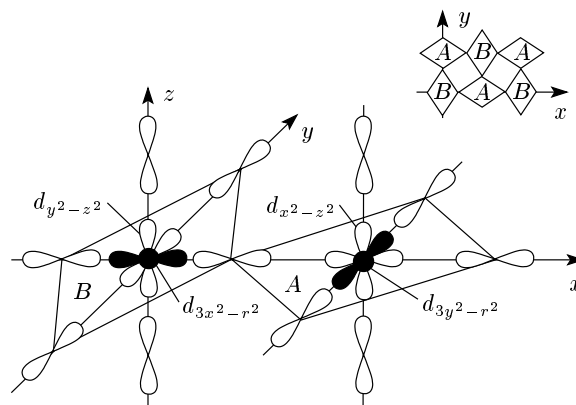


Рис. 1. Разбиение пространственной структуры  $\text{LaMnO}_3$  на  $A$ - и  $B$ -подрешетки проведено в согласии с [12]. Показаны  $e_g$ -состояния марганца  $|\theta\rangle$  в этих подрешетках, а также  $p$ -состояния кислорода, составляющие  $dp\sigma$ -связи с ними. На вставке показан структурный мотив кооперативного эффекта, соответствующего антиферроорбитальному упорядочению. Вдоль оси  $z$  структура повторяется

эффективного матричного элемента перескока  $t_{eff}$  между состояниями марганца. Оценки расщепления  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -уровней, вызванного лишь кристаллическим полем в  $\text{LaMnO}_3$ , показывают, что его величина не превышает 0.1 эВ [13]. Поэтому необходимая для нас информация о роли эффектов гибридизации  $\text{Mn}3d\text{--}O2p$  в ян-теллеровском расщеплении  $e_g$ -уровней может быть получена при непосредственном включении  $O2p$ -орбиталей в расчет. Рисунок 1 помогает выбрать минимальный базис из  $\text{Mn}3d$  и  $O2p$ -орбиталей, необходимый для расчета спектра низлежащих возбуждений. В манганитах эффект Яна–Теллера приводит к появлению локальных дисторсий октаэдра  $\text{MnO}_6$ , которые вытягивают кристаллическую структуру в плоскости  $xy$  и сжимают ее в направлении  $z$ . Симметрия ян-теллеровских дисторсий такова, что они снимают вырождение  $e_g$ -орбиталей и способствуют заполнению одной из них ( $d_{3z^2-r^2}$  либо  $d_{x^2-y^2}$ ). В  $\text{LaMnO}_3$  кооперативный эффект Яна–Теллера приводит к заполнению линейных комбинаций этих локальных орбиталей и стабилизации чередующихся  $d_{3x^2-r^2}$ - и  $d_{3y^2-r^2}$ -орбиталей в качестве основных. Как следствие, имеет место образование сверхрешетки  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  в плоскости  $xy$  (см. рис. 1). Это явление известно как антиферроорбитальное упорядочение [12]. Таким образом, имея далее в виду возможность расчета спектра квазичастичных возбуждений, мы выбираем набор  $e_g$ -состояний в  $\text{LaMnO}_3$

в виде

$$|\theta\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{3z^2-r^2}\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{x^2-y^2}\rangle,$$

где

- 1)  $|\theta = \frac{\pi}{3}\rangle = \sqrt{3}(y^2 - z^2) \equiv |d_y\rangle,$
- 2)  $|\theta = \frac{2\pi}{3}\rangle = (3y^2 - r^2) \equiv |d_{3y}\rangle,$
- 3)  $|\theta = \frac{4\pi}{3}\rangle = (3x^2 - r^2) \equiv |d_{3x}\rangle,$
- 4)  $|\theta = \frac{5\pi}{3}\rangle = \sqrt{3}(x^2 - z^2) \equiv |d_x\rangle.$

Поскольку состояния  $|d_{3y}\rangle$  и  $|d_{3x}\rangle$  на соседних узлах различаются на угол  $\Delta\theta = 2\pi/3$ , это на самом деле так называемое скошенное антиферроорбитальное состояние. Состояния  $|d_x\rangle$  и  $|d_y\rangle$  добавлены в базис нами в качестве первых возбужденных состояний соответственно в  $A$ - и  $B$ -подрешетках. Для отражения наличия сверхструктуры  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  в плоскости  $xy$  проведем разбиение  $O2p$ -орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи, на подрешетки: две  $p_x$ -орбитали,  $p_{1x}$ ,  $p_{2x}$ , и одна  $p_z$  в  $A$ -подрешетке, две  $p_y$ -орбитали,  $p_{1y}$ ,  $p_{2y}$ , и одна  $p_z$  в  $B$ -подрешетке. Конечно, ян-теллеровские деформации расщепляют не только  $e_g$ -, но и  $t_{2g}$ -состояния. В отличие от  $e_g$ -орбиталей,  $t_{2g}$ -состояния значительно слабее гибридизуются с кислородными  $2p$ -состояниями. Действительно, отношение интегралов перескока по  $d\rho\sigma$ - и  $d\rho\pi$ -связям  $t_\sigma/t_\pi \sim 2$ . Как следствие такого расщепления в низкоэнергетическую физику манганитов вовлекаются в основном  $e_g$ -состояния. Поэтому мы учитываем  $t_{2g}$ -состояния неявным образом при построении многоэлектронных термов (см. далее формулы (8), (9) и (11)). Эффекты расщепления  $t_{2g}$ -состояний, возможно, важны при расчете непосредственно их спектральной интенсивности. Однако с точки зрения квазичастичного спектра  $\text{LaMnO}_3$ , это изменяет энергию, как минимум, на 1–2 эВ вглубь валентной зоны из-за различия в величинах  $pd(e_g)\sigma$ - и  $pd(t_{2g})\pi$ -связей.

Прежде чем в согласии со вторым исходным условием построить состояния спиновых  $3d$ -мультиплетов, запишем гамильтониан на выбранном базисе из атомных орбиталей. Затем проведем диагонализацию его внутриячеечной части. Гамильтониан электронной  $pd$ -подсистемы запишем следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pp} + \hat{H}_{pd},$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_d &= \sum_{\mathbf{r}\lambda\sigma} \left[ (\varepsilon_\lambda - \mu) \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^+ \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda\sigma} + \frac{1}{2} U_\lambda \hat{n}_{\lambda\mathbf{r}}^\sigma \hat{n}_{\lambda\mathbf{r}}^{-\sigma} + \right. \\ &+ \sum_{\lambda'\sigma'} \left( -J_d \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^+ \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda'\sigma'} + \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda'\sigma'}^+ \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda\sigma} + \right. \\ &+ \left. \left. V_{\lambda\lambda'} \hat{n}_{\lambda\mathbf{r}}^\sigma \hat{n}_{\lambda'\mathbf{r}}^{\sigma'} \right) \right], \\ \hat{H}_p &= \sum_{\alpha\sigma} \left[ (\varepsilon_\alpha - \mu) \hat{p}_{\alpha i\sigma}^+ \hat{p}_{\alpha i\sigma} + \frac{1}{2} U_\alpha \hat{n}_{\alpha i}^\sigma \hat{n}_{\alpha i}^{-\sigma} + \right. \\ &+ \left. \sum_{\alpha'\sigma'} V_{\alpha\alpha'} \hat{n}_{\alpha i}^\sigma \hat{n}_{\alpha' i}^{\sigma'} \right], \\ \hat{H}_{pd} &= \sum_{\langle ir \rangle} \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} \left( t_{\lambda\alpha} \hat{p}_{\alpha i\sigma}^+ \hat{d}_{\mathbf{r}\lambda\sigma} + \text{H.c.} + V_{\alpha\lambda} \hat{n}_{\alpha i}^\sigma \hat{n}_{\mathbf{r}\lambda}^{\sigma'} \right), \\ \hat{H}_{pp} &= \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta\sigma} \left( t_{\alpha\beta} \hat{p}_{\alpha i\sigma}^+ \hat{p}_{\beta j\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\hat{n}_{\lambda\mathbf{r}}^\sigma = \hat{d}_{\lambda i\sigma}^+ \hat{d}_{\lambda i\sigma}$ ;  $\hat{n}_{\alpha i}^\sigma = \hat{p}_{\alpha i\sigma}^+ \hat{p}_{\alpha i\sigma}$ . Индексы « $\mathbf{r}$ » и « $i(\mathbf{j})$ » пробегает соответственно по позициям  $d_x, d_{3y}, p_{x1}, p_{x2}, p_z$  в  $A$ -подрешетке и  $d_y, d_{3x}, p_{y1}, p_{y2}, p_z$  в  $B$ -подрешетке локализованных атомных орбиталей. Аналогично  $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{d_\lambda}$  ( $\lambda = d_x, d_{3x}, d_y, d_{3y}$ ) и  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_p$  ( $\alpha = p_x, p_y, p_z$ ) — энергии соответствующих атомных  $Mn3d$ - и  $O2p$ -орбиталей. Матричные элементы перескока  $t_{pd}$  для орбиталей  $\lambda = d_x, d_y$ ;  $\alpha = p_x, p_y, p_z$  и  $2t_{pd}/\sqrt{3}$  для орбиталей  $\lambda = d_{3x}, d_{3y}$ ,  $\alpha = p_x, p_y$ ,

$$U_\lambda = \begin{cases} U_d, & \lambda = \lambda', \\ V_{dd}, & \lambda \neq \lambda', \end{cases} \quad (\lambda = d_x, d_y, d_{3x}, d_{3y}),$$

$$U_\alpha = \begin{cases} U_p, & \alpha = \alpha', \\ V_{pp}, & \alpha \neq \alpha', \end{cases} \quad (\alpha = p_x, p_y, p_z)$$

— внутриатомные кулоновские взаимодействия;  $V_{\alpha\lambda} = V_{pd}$  — энергии кулоновского отталкивания между марганцем и кислородом. В дальнейшем для простоты будем полагать, что все матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействий предполагаются не зависящими от вида  $d$ - или  $p$ -орбиталей, т. е.  $U_d = V_{dd}$  и  $U_p = V_{pp}$ . Для преобразования нашего гамильтониана к ячеечному базису с ячейкой, центрированной на ионе марганца, определим процедуру фурье-преобразования следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{d}_{\mathbf{k}\lambda\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{f}} \hat{d}_{\mathbf{f}\lambda\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{f}}, \\ \hat{p}_{\alpha\mathbf{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{m}} \hat{p}_{\alpha\mathbf{m}\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \end{aligned} \quad (2)$$

и перейдем к симметричному базису кислородных орбиталей, сконструировав из атомных орбиталей

$p_x, p_y, p_z$  с помощью линейного преобразования новые функции типа Ванье:

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_{\mathbf{k}} \\ \hat{a}_{\mathbf{k}} \\ \hat{p}_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \hat{A} \begin{pmatrix} \hat{p}_{x_1\mathbf{k}} \\ \hat{p}_{x_2\mathbf{k}} \\ \hat{p}_{z\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ik^+}/\mu_k^b & e^{-ik^+}/\mu_k^b & 2c_z/\mu_k^b \\ 2c_z/\mu_k^a & 2c_z/\mu_k^a & -2\cos(k^+)/\mu_k^a \\ \frac{\text{sign}(k^+)\theta_{x_1\mathbf{k}}}{\mu_k^p} & -\frac{\text{sign}(k^+)\theta_{x_2\mathbf{k}}}{\mu_k^p} & -\frac{\text{sign}(k^+)4ic_zs_{k^+}}{\mu_k^{a^2}\mu_k^p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{p}_{x_1\mathbf{k}} \\ \hat{p}_{x_2\mathbf{k}} \\ \hat{p}_{z\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь  $\mu_k^a, \mu_k^b$  и  $\mu_k^p$  — нормировочные коэффициенты, найденные из условия  $\langle \hat{c}_{\mathbf{k}}^+ | \hat{c}'_{\mathbf{p}} \rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}} \delta_{cc'}$ , где  $\hat{c}_{\mathbf{k}} = \hat{b}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{p}_{\mathbf{k}}$ . А именно:

$$\begin{aligned} \mu_{\mathbf{k}}^a &= \sqrt{2c_z^2 + c_+^2}, & \mu_{\mathbf{k}}^b &= \sqrt{\frac{1}{2} + c_z^2}, \\ \mu_{\mathbf{k}}^p &= \frac{1}{\mu_{\mathbf{k}}^{a^2}} \sqrt{2|\theta_{\mathbf{k}}|^2 + c_z^2 s_+^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_{x_1\mathbf{k}} &= \frac{1}{\mu_{\mathbf{k}}^{a^2}} \left( (c_z^2 + c_+^2) \exp\left(\frac{ik^+}{4}\right) + \right. \\ &\left. + (c_z^2) \exp\left(-\frac{ik^+}{4}\right) \right), & \theta_{x_2\mathbf{k}} &= \theta_{x_1\mathbf{k}}, & k^{\pm} &= k_x \pm k_y. \end{aligned}$$

Для сокращения записи введены новые обозначения:  $c_z = \cos(k_z/2)$ ,  $c_{\pm} = \cos(k^{\pm}/4)$ ,  $s_{\pm} = \sin(k^{\pm}/2)$ . Формула (3) определяет кислородные состояния для  $A$ -подрешетки. Для того чтобы провести такую же процедуру для  $B$ -подрешетки, необходима замена  $x \leftrightarrow y$  в обозначениях исходных атомных орбиталей и  $k^+ \leftrightarrow k^-$  в матрице преобразования  $\hat{A}$ . Мы работаем в системе координат  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y + \mathbf{k}_z$ , где  $\mathbf{k}_x = (\mathbf{k}'_x + \mathbf{k}'_y)/2$ ,  $\mathbf{k}_y = (\mathbf{k}'_x - \mathbf{k}'_y)/2$ ,  $\mathbf{k}_z = \mathbf{k}'_z$ . Здесь расстояние между ближайшими ионами марганца, которое мы полагаем одинаковым во всех трех направлениях:  $a_x = a_y = a_z = 1$ . Штрих относится к исходной системе координат неискаженной кубической структуры.

Как будет видно в дальнейшем, новые кислородные  $b(a)$ -орбитали хорошо смешиваются в отдельной ячейке с  $d_x$  ( $d_{3y}$ )-состояниями, поэтому мы присвоили им обозначения, которые обычно относят к неприводимым представлениям, по которым преобразуются  $d_x$  ( $d_{3y}$ )-орбитали. Выделим «внутриячеечные» и «межъячеечные» взаимодействия в отдельные слагаемые в гамильтониане, записанном в новом представлении:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{cc},$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_{G=A,B} \sum_{\mathbf{f}\sigma} \left( \hat{h}_G^{(a)} + \hat{h}_G^{(b)} + \hat{h}_G^{(ab)} \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_A^{(b)} &= (\varepsilon_b \hat{n}_b^{\sigma} + \varepsilon_p \hat{n}_p^{\sigma} + \varepsilon_{d_x} \hat{n}_{d_x}^{\sigma}) + \frac{1}{2} U_d \hat{n}_{d_x}^{\sigma} \hat{n}_{d_x}^{-\sigma} + \\ &+ \frac{1}{2} U_p \sum_{\alpha=b,p} \hat{n}_{\alpha}^{\sigma} \hat{n}_{\alpha}^{-\sigma} + \\ &+ V_{pd} \sum_{\alpha=b,p} \sum_{\sigma'} \hat{n}_{d_x}^{\sigma} \hat{n}_{\alpha}^{\sigma'} + 2t_{pd} \mu_{000}^b \left( \hat{d}_{x\sigma}^+ \hat{b}_{\sigma} + \text{H.c.} \right) - \\ &- 2t_{pp} \gamma_{000}^{bp} \left( \hat{b}_{\sigma}^+ \hat{p}_{\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_A^{(a)} &= (\varepsilon_a \hat{n}_a^{\sigma} + \varepsilon_{d_{3y}} \hat{n}_{d_{3y}}^{\sigma}) + \\ &+ \frac{1}{2} U_d \hat{n}_{d_{3y}}^{\sigma} \hat{n}_{d_{3y}}^{-\sigma} + \frac{1}{2} U_a \hat{n}_a^{\sigma} \hat{n}_a^{-\sigma} + \\ &+ \sum_{\sigma'} V_{pd} \hat{n}_{d_{3y}}^{\sigma} \hat{n}_{a}^{\sigma'} - \frac{2t_{pd} \lambda_{000}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3y\sigma}^+ a_{\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{h}_A^{(ab)} &= U_d \sum_{\sigma'} \hat{n}_{d_x}^{\sigma} \hat{n}_{d_{3y}}^{\sigma'} + U_{ab} \hat{n}_a^{\sigma} \hat{n}_b^{\sigma'} + V_{pd} \hat{n}_{d_x}^{\sigma} \hat{n}_a^{\sigma'} + \\ &+ V_{pd} \hat{n}_b^{\sigma} \hat{n}_{d_{3y}}^{\sigma'} + \frac{2t_{pd} \xi_{000}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3y\sigma}^+ b_{\sigma} + \text{H.c.} \right) - \\ &- \frac{2t_{pd} \beta_{000}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3y\sigma}^+ p_{\sigma} + \text{H.c.} \right), \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_b = \varepsilon_p^0 - 2t_{pp} \gamma_{000}^{bb}$ ,  $\varepsilon_a = \varepsilon_p^0 + 2t_{pp} \gamma_{000}^{aa}$ ,  $\varepsilon_p = \varepsilon_p^0 - 2t_{pp} \gamma_{000}^{pp}$ . Для краткости в (5) мы опустили узелный индекс « $\mathbf{f}$ ». Поскольку имеет место соотношение  $|\mu_{000}^b = 0.983| > |\xi_{000} = -0.0713|$ , отражающее слабую  $ab$ -гибридизацию в каждой из ячеек, мы разобьем «межъячеечные» слагаемые подобным же образом:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{cc} &= \sum_{GP} \sum_{(\mathbf{ij})\sigma} \left[ \left( \hat{h}_{GP}^a + \hat{h}_{GP}^b + \hat{h}_{GP}^{ab} \right) \delta_{GP} + \right. \\ &\left. + \hat{h}_{GP} (1 - \delta_{GP}) \right], \quad (6) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\hat{h}_{AA}^{(b)} &= 2t_{pd}\mu_{ij}^b \left( \hat{d}_{xi\sigma}^+ \hat{b}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right) - 2t_{pp}\gamma_{ij}^{bb} \hat{b}_{i\sigma}^+ \hat{b}_{j\sigma} + \\ &+ 2t_{pp}\gamma_{ij}^{pp} \hat{p}_{i\sigma}^+ \hat{p}_{j\sigma} - 2t_{pp}\gamma_{ij}^{bp} \left( \hat{b}_{i\sigma}^+ \hat{p}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right), \\ \hat{h}_{AA}^{(a)} &= 2\frac{t_{pd}\lambda_{ij}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3yi\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right) + 2t_{pp}\gamma_{ij}^{aa} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma}, \\ \hat{h}_{AA}^{(ab)} &= 2\frac{t_{pd}\xi_{ij}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3yi\sigma}^+ \hat{b}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right) + \\ &+ 2\frac{t_{pd}\beta_{ij}}{\sqrt{3}} \left( \hat{d}_{3yi\sigma}^+ \hat{b}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right) - 2t_{pp}\gamma_{ij}^{ab} \left( \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{b}_{j\sigma} + \text{Н.с.} \right)\end{aligned}$$

для перескоков в пределах одной подрешетки и

$$h_{GP} = -2 \left( \frac{t_{pd}}{\sqrt{3}} \right) \hat{d}_{3yi\sigma}^{+(G)} \sum_{c=a,b,p} \left( \alpha_{ij}^{c(P)} \hat{c}_{j\omega}^{(P)} + \text{Н.с.} \right)$$

для межподрешеточных перескоков. Зависимость коэффициентов  $\mu^b$ ,  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $\beta$  для внутриподрешеточных и  $\alpha^{a(G)}$ ,  $\alpha^{b(G)}$ ,  $\alpha^{p(G)}$  для межподрешеточных  $pd$ -взаимодействий, а также  $\gamma^{aa}$ ,  $\gamma^{bb}$ ,  $\gamma^{pp}$ ,  $\gamma^{ab}$ ,  $\gamma^{bp}$ ,  $\gamma^{ap}$  для внутриподрешеточных  $pp$ -взаимодействий от расстояния между ячейками дана в таблице. Обозначения  $[m, n, l]$  относятся к координатам  $\mathbf{j}$ -й ячейки по отношению к  $\mathbf{i}$ -й ячейки. Например, запись  $1 = [1/2, 1/2, 0]$  обозначает ячейку, находящуюся в первой координационной сфере  $\mathbf{i}$ -й ячейки, но принадлежащую другой подрешетке. В свою очередь, запись  $2 = [1, 0, 0]$  обозначает ячейку, находящуюся во второй координационной сфере  $\mathbf{i}$ -й ячейки, в той же подрешетке.

Гамильтониан, переписанный таким образом, содержит в  $\hat{H}_0$  все  $pd$ - и  $pp$ -гибридизационные (перескок), кулоновские и обменные взаимодействия внутри ячейки. При этом коэффициенты, приведенные в таблице, быстро убывают с расстоянием. Поэтому в  $\hat{H}_{cc}$  мы оставляем  $pd$ - и  $pp$ -гибридизационные взаимодействия, опуская кулоновские и обменные взаимодействия между ячейками, которые малы по сравнению с внутриячеечными [16] и перенормируют их, а также приводят к более сложным перескокам с участием трех и четырех ячеек [11].

### 3. ПОСТРОЕНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ПРОСТРАНСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ НА БАЗЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ ( $S = 5/2, 2, 3/2$ )

Гамильтониан  $\hat{H}_0$  диагонализуется в пространстве многочастичных функций, отвечающих всем возможным распределениям электронов по одночастичным состояниям. Операторы рождения

$d$ -электрона могут быть записаны через операторы Хаббарда, действующие в пространстве многочастичных  $d$ -состояний  $|e_g^2, M_{5/2}\rangle$ ,  $|h_{dx}, M_2\rangle$ ,  $|h_{d3y}, M_2\rangle$ ,  $|t_{2g}^3, M_{3/2}\rangle$  (см. (8), (9) и (11)), и имеют вид

$$\begin{aligned}\hat{d}_{\mathbf{f}\chi\sigma}^+ &= \sum_{M=-2}^2 \begin{pmatrix} u_1(M) \\ v_1(M) \end{pmatrix} \hat{X}_{\mathbf{f}}^{|h_{d,-\chi}, M}\rangle \langle t_{2g}^3, M-\sigma| + \\ &+ \sum_{M=-5/2}^{5/2} \chi \begin{pmatrix} u_2(M) \\ v_2(M) \end{pmatrix} \hat{X}_{\mathbf{f}}^{|e_g^2, M}\rangle \langle h_{d,\chi}, M-\sigma|, \quad (7)\end{aligned}$$

где

$$\chi = \begin{cases} +1, \lambda = x, y, \\ -1, \lambda = 3x, 3y, \end{cases}$$

верхняя строка для спина  $\sigma = \uparrow$ , нижняя для  $\sigma = \downarrow$ ,

$$u_1^2(M) = \frac{2+M}{4}, \quad v_1^2(M) = \frac{2-M}{4},$$

$$u_2^2(M) = \frac{5/2+M}{5}, \quad v_2^2(M) = \frac{5/2-M}{5}.$$

Данный оператор действует только на электроны, находящиеся на  $e_g$ -оболочке, и не затрагивает  $t_{2g}$ -электроны. Как следствие, в гамильтониане системы в целом имеет место перенос спиновой плотности с  $e_g$ -оболочки на лиганды и спин  $S = 3/2$  на  $t_{2g}$ -оболочке. Результирующий спин конструируется в соответствии с правилом Хунда. Используя эти операторы, мы можем построить многочастичные функции, соответствующие следующим секторам конфигурационного пространства:

высокоспиновому сектору  $d^5p^6$  ( $S = 5/2$ ) с половиной заполненной  $t_{2g}^3 e_g^2$ -оболочкой  $3dMn$  — квази-частичный «вакуумный» сектор;

однодырочному сектору, где основное состояние образуют расщепленные состояния спинового мультиплета  $^5e_g$ , являющиеся комбинацией  $d^4p^6$ - и  $d^5p^5$ - ( $S = 2$ )-конфигураций;

двухдырочному сектору конфигурационного пространства, где основное состояние представляет собой линейную комбинацию  $d^3p^6$ -,  $d^4p^5$ - и  $d^5p^4$ - ( $S = 3/2$ )-конфигураций.

В однодырочном секторе мы имеем дело с двумя спиновыми мультиплетами  $^5a$  и  $^5b$  с различной орбитальной симметрией и небольшой гибридизацией между ними, так как в присутствии сверхрешетки  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$   $a$ - и  $b$ -состояния смешиваются. Дырка может находиться на любой из  $d$ -орбиталей или на любой из кислородных орбиталей. Введем следующие обозначения для наполовину заполненной  $d$ -оболочки

	0 = [0, 0, 0]	2 = [1, 0, 0]	1 = [1/2, 1/2, 0]	1 = [1/2, -1/2, 0]	1 = [0, 0, 1]
Для <i>pd</i> -взаимодействий в <i>A</i> - и <i>B</i> -подрешетках					
$\mu_{mnl}$	0.9833	0.0466			0.1282
$\lambda_{mnl}$	0.7482	0.0704			0.1641
$\xi_{mnl}$	-0.0713	0.0034			-0.2708
$\beta_{mnl}$	0.0000	0.0000			0.0000
Для <i>pp</i> -взаимодействий в <i>A</i> - и <i>B</i> -подрешетках					
$\gamma_{mnl}^{bb}$	0.4226	0.0200			0.1547
$\gamma_{mnl}^{aa}$	0.3287	0.0398			0.1125
$\gamma_{mnl}^{pp}$	0.0235	-0.0049			0.0106
$\gamma_{mnl}^{ab}$	0.0907	0.0096			0.1157
$\gamma_{mnl}^{ap}$	0.3037	0.0251			-0.1502
$\gamma_{mnl}^{ap}$	0.0000	0.0000			0.0000
Для <i>pd</i> -взаимодействий между <i>A</i> - и <i>B</i> -подрешетками					
$\alpha_{mnl}^{b(G)}$			-0.1426, $G = A$ 0, $G = B$	-0.1426, $G = B$ 0, $G = A$	
$\alpha_{mnl}^{a(G)}$			0.0286, $G = A$ 0, $G = B$	0.0286 $G = A$ 0, $G = B$	
$\alpha_{mnl}^{p(G)}$			0.0325, $G = A$ 0, $G = B$	0.0325, $G = B$ 0, $G = A$	

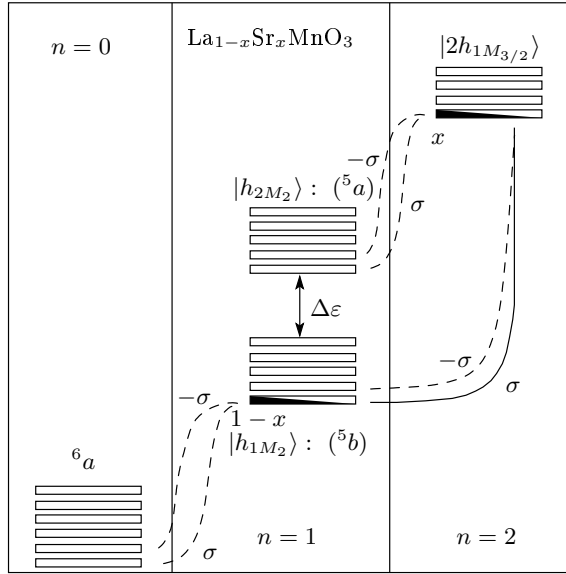
$$\begin{aligned}
 & |e_g^2, M_{S=5/2}\rangle = \\
 & = u_2(M_{5/2}) \left[ u_1 \left( M_{5/2} - \frac{1}{2} \right) d_{x\uparrow}^+ d_{3y\uparrow}^+ |t_{2g}^3, M_{5/2} - 1\rangle + \right. \\
 & \quad \left. + v_1 \left( M_{5/2} - \frac{1}{2} \right) d_{x\downarrow}^+ d_{3y\uparrow}^+ |t_{2g}^3, M_{5/2}\rangle \right] + \\
 & \quad + v_2(M_{5/2}) \left[ u_1 \left( M_{5/2} + \frac{1}{2} \right) d_{x\uparrow}^+ d_{3y\downarrow}^+ |t_{2g}^3, M_{5/2}\rangle + \right. \\
 & \quad \left. + v_1 \left( M_{5/2} + \frac{1}{2} \right) d_{x\downarrow}^+ d_{3y\downarrow}^+ |t_{2g}^3, M_{5/2} + 1\rangle \right]
 \end{aligned}$$

и  $|d_x, M_{S=2}\rangle$  (см. (8)) для состояния с дыркой в одном из  $e_g$ -состояний. Применение оператора (7) с дополнительным требованием нормировки позволяет достроить набор многочастичных функций до следующего:

$$\begin{aligned}
 & |h_b, M_2\rangle = \\
 & = \alpha_{5/2} [u_2(M_2 + 1/2)|e_g^2, M_2 + 1/2\rangle |a^2, p^2, b_\downarrow\rangle - \\
 & \quad - v_2(M_2 - 1/2)|e_g^2, M_2 - 1/2\rangle |a^2, p^2, b_\uparrow\rangle], \\
 & |h_{d_x}, M_2\rangle = \left\{ u_1(M_2)d_{3y\uparrow}^+ |t_{2g}^3, M_2 - 1/2\rangle + \right. \\
 & \quad \left. + v_1(M_2)d_{3y\downarrow}^+ |t_{2g}^3, M_2 + 1/2\rangle \right\} |p^6\rangle,
 \end{aligned} \tag{8}$$

с одной дыркой в исходном *b*-блоке и

$$\begin{aligned}
 & |h_a, M_2\rangle = \\
 & = \alpha_{5/2} [u_2(M_2 + 1/2)|e_g^2, M_2 + 1/2\rangle |a_\downarrow, p^2, b^2\rangle - \\
 & \quad - v_2(M_2 - 1/2)|e_g^2, M_2 - 1/2\rangle |a_\uparrow, p^2, b^2\rangle], \\
 & |h_{d_{3Y}}, M_2\rangle = \left\{ u_1(M_2)d_{x\uparrow}^+ |t_{2g}^3, M_2 - 1/2\rangle + \right. \\
 & \quad \left. + v_2(M_2)d_{x\downarrow}^+ |t_{2g}^3, M_2 + 1/2\rangle \right\} |p^6\rangle
 \end{aligned} \tag{9}$$



**Рис. 2.** Конфигурационное пространство носителя в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Сплошной линией показаны переходы, соответствующие валентной зоне, штриховой — зонам внутрищелевых состояний. Указаны также спиновые индексы для квазичастиц, участвующих в переходе;  $n = 0$ ,  $n = 1$  и  $n = 2$  соответствует вакуумному, одночастичному и двухчастичному секторам;  $|h_{1M_2}\rangle$ ,  $|h_{2M_2}\rangle$  соответствуют смешивающимся  ${}^5b$ - и  ${}^5a$ -состояниям,  $|2h_{1M_{3/2}}\rangle$  — основное состояние в двухдырочном секторе. Обозначения состояний приведены в соответствии с текстом

с дыркой в  $a$ -блоке. Здесь

$$\alpha_{5/2} = \sqrt{\frac{2S_{5/2}}{2S_{5/2} + 1}}$$

— нормировка для волновых функций ячейки с дыркой на орбиталах кислорода;  $u_i(M_2)$ ,  $v_i(M_2)$  — коэффициенты векторного сложения, возникающие при разложении волновой функции в однодырочном секторе по волновым функциям конфигурации ( $S = 3/2$ ) и добавочного электрона ( $\sigma = 1/2$ ) в одном из возможных состояний.

Таким образом, в однодырочном секторе на базе  $|h_a, M_2\rangle$ ,  $|d_{3y}, M_2\rangle$  и  $|h_{d_x}, M_2\rangle$ ,  $|h_b, M_2\rangle$ ,  $|h_p, M_2\rangle$  собственные состояния  $|1h_{iM_2}\rangle = \sum_c \beta_i(c)|h_c, M_2\rangle$ , где  $c = a, d_{3x}, b, p, d_x$ , с энергиями  $\varepsilon_{iM_2}$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) найдены с помощью точной диагонализации матрицы

$$\begin{pmatrix} E_{d_x} & \alpha_{5/2}\tau_b & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_{5/2}\tau_b & E_b & \alpha_{5/2}\tau_{db} & \tau_{ab} & \tau_{bp} \\ 0 & \alpha_{5/2}\tau_{db} & E_{d_{3x}} & \alpha_{5/2}\tau_a & 0 \\ 0 & \tau_{ab} & \alpha_{5/2}\tau_a & E_a & 0 \\ 0 & \tau_{bp} & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix} \times \sigma_{M_2, M_2'}, \quad (10)$$

где

$$\tau_b = 2t_{pd}\mu_{00}, \quad \tau_a = -\frac{2}{\sqrt{3}}t_{pd}\lambda_{000}, \quad \tau_{ab} = -2t_{pp}\gamma_{000}^{bp},$$

$$\tau_{bp} = -2t_{pp}\gamma_{000}^{bp}, \quad \tau_{ap} = -2t_{pp}\gamma_{000}^{ap} \approx 0,$$

$$\tau_{dp} = \frac{2}{\sqrt{3}}t_{pd}\beta_{000} \approx 0, \quad \tau_{dp} = -\frac{2}{\sqrt{3}}t_{pd}\xi_{000},$$

$$E_{d_x} = \varepsilon_{d_{3x}} + 2(\varepsilon_a + \varepsilon_p + \varepsilon_b) + 3U_p + 6V_{pd} + 12V_{pp},$$

$$E_b = \varepsilon_{d_z} + \varepsilon_{d_x} + 2(\varepsilon_a + \varepsilon_p) + \varepsilon_b + U_d - J_H + 2U_p + 10V_{pd} + 8V_{pp},$$

$$E_p = \varepsilon_{d_z} + \varepsilon_{d_x} + 2(\varepsilon_a + \varepsilon_b) + \varepsilon_p + U_d - J_H + 2U_p + 10V_{pd} + 8V_{pp},$$

$$E_{d_{3y}} = \varepsilon_{d_z} + 2(\varepsilon_a + \varepsilon_p + \varepsilon_b) + 3U_p + 6V_{pd} + 12V_{pp},$$

$$E_a = \varepsilon_{d_z} + \varepsilon_{d_x} + 2(\varepsilon_p + \varepsilon_b) + \varepsilon_a + U_d - J_H + 2U_p + 10V_{pd} + 8V_{pp}.$$

В соответствии с пятью возможными спиновыми проекциями  $M_2 = -2, \dots, 2$ , каждая позиция распадается на пять возможных. Исходный базис для двухдырочного сектора ( $S = 3/2$ ) выглядит следующим образом:

$$|h_{d_x}, h_a, M_{3/2}\rangle = \alpha_2 \{ u_1(M_{3/2} + 1/2) \times |d_{3y}, M_{3/2} + 1/2\rangle |a_{\downarrow} p^2 b^2\rangle + v_1(M_{3/2} - 1/2) |d_{3y}, M_{3/2} - 1/2\rangle |a_{\uparrow} p^2 b^2\rangle \},$$

$$|h_{d_x}, h_p, M_{3/2}\rangle = \alpha_2 \{ u_1(M_{3/2} + 1/2) \times |d_{3y}, M_{3/2} + 1/2\rangle |a^2 p_{\downarrow} b^2\rangle + v_1(M_{3/2} - 1/2) |d_{3y}, M_{3/2} - 1/2\rangle |a^2 p_{\uparrow} b^2\rangle \},$$

$$|h_{3y}, h_b, M_{3/2}\rangle = \alpha_2 \{ u_1(M_{3/2} + 1/2) \times |d_x, M_{3/2} + 1/2\rangle |a^2 p^2 b_{\downarrow}\rangle + v_1(M_{3/2} - 1/2) |d_x, M_{3/2} - 1/2\rangle |a^2 p^2 b_{\uparrow}\rangle \},$$

$$|h_{d_x}, h_{d_{3y}, M_{3/2}}\rangle = |t_{2g}^3, M_{3/2}\rangle |p^6\rangle,$$

$$|h_a, h_b, M_{3/2}\rangle = \alpha_2 \alpha_{5/2} \{ u_2(M_{3/2} + 1) u_1(M_{3/2} + 1/2) \times |e_g^2, M_{3/2} + 1\rangle |a_{\downarrow}, p^2, b_{\downarrow}\rangle - u_2(M_{3/2}) v_1(M_{3/2} - 1/2) |e_g^2, M_{3/2}\rangle |a_{\downarrow}, p^2, b_{\uparrow}\rangle -$$



$$-v_2(M_{3/2})u_1(M_{3/2}+1/2)|e_g^2, M_{3/2}\rangle|a_\uparrow, p^2, b_\downarrow\rangle + \\ + v_2(M_{3/2}-1)v_1(M_{3/2}-1/2)|e_g^2, M_{3/2}-1\rangle \times \\ \times |a_\uparrow, p^2, b_\downarrow\rangle\},$$

$$|h_p, h_b, M_{3/2}\rangle = \\ = \alpha_2\alpha_{5/2} \{u_2(M_{3/2}+1)u_1(M_{3/2}+1/2) \times \\ \times |e_g^2, M_{3/2}+1\rangle|a^2, p_\downarrow, b_\downarrow\rangle - \\ - u_2(M_{3/2})v_1(M_{3/2}-1/2)|e_g^2, M_{3/2}\rangle|a^2, p_\downarrow, b_\uparrow\rangle - \\ - v_2(M_{3/2})u_1(M_{3/2}+1/2)|e_g^2, M_{3/2}\rangle|a^2, p_\uparrow, b_\downarrow\rangle + \\ + v_2(M_{3/2}-1)v_1(M_{3/2}-1/2)|e_g^2, M_{3/2}-1\rangle \times \\ \times |a^2, p_\uparrow, b_\uparrow\rangle\}, \quad (11)$$

где

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{2S_2}{2S_2+1}}$$

и в левой части также использованы «дырочные» обозначения. В двухдырочном секторе собственные состояния ищем в виде  $|2h_{iM_{3/2}}\rangle = \sum_{cc'} B_i(c, c')|h_C, H_{C'}, M_{3/2}\rangle$ ,  $q = 1, \dots, 6$ , где энергии  $\varepsilon_{iM_{3/2}}$  и соответствующие им коэффициенты  $B_{iq}$  находятся с помощью диагонализации матрицы

$$\begin{pmatrix} E_{ad_x} & -\alpha_{5/2}\tau_b & \alpha_2\tau_a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tau_{ab} \\ -\alpha_{5/2}\tau_b & E_{ab} & 0 & \alpha_{5/2}\tau_a & 0 & 0 & -\alpha_{5/2}\tau_{bd} & \tau_{bp} & 0 & 0 \\ \alpha_2\tau_a & 0 & E_{dd} & -\alpha_2\tau_b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_2\tau_{bd} \\ 0 & \alpha_{5/2}\tau_a & -\alpha_2\tau_b & E_{bd_{3x}} & 0 & 0 & \tau_{ab} & 0 & \tau_{bp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{pd_x} & -\alpha_{5/2}\tau_b & 0 & 0 & 0 & \tau_{bp} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha_{5/2}\tau_b & E_{pb} & 0 & -\tau_{ab} & -\alpha_{5/2}\tau_{bd} & 0 \\ 0 & -\alpha_{5/2}\tau_{bd} & 0 & \tau_{ab} & 0 & 0 & E_{ad_{3x}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{bp} & 0 & 0 & 0 & -\tau_{ab} & 0 & E_{ap} & \alpha_{5/2}\tau_a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tau_{bp} & 0 & -\alpha_{5/2}\tau_{bd} & 0 & \alpha_{5/2}\tau_a & E_{pd_{3x}} & 0 \\ \tau_{ab} & 0 & \alpha_2\tau_{bd} & 0 & \tau_{bp} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{bd_x} \end{pmatrix} \times \delta_{M_{3/2}M'_{3/2}} \quad (12)$$

с общей размерностью прямого произведения матриц  $40 \times 40$ . По результатам точной диагонализации редуцируем конфигурационное пространство системы до показанного на рис. 2, где мы имеем два орбитально невырожденных  $a$ - и  $b$ -терма в однодырочном секторе. Остальные термы лежат гораздо выше по энергии и несущественны для физики низкоэнергетических возбуждений. В зависимости от параметров гамильтониана  $H$  расщепление между слабо смешивающимися орбитальными  $^5a$ - и  $^5b$ -синглетами имеет порядок  $\Delta\varepsilon \approx 0.2-0.5$  эВ. Наличие двух близких по энергии состояний  $|1h_{1M_2}\rangle$  и  $|1h_{2M_2}\rangle$  приводит к необходимости одновременного их учета в качестве базисных состояний нашего расчета и невозможности дальнейшей редукции гамильтониана к какой-либо эффективной однозонной модели. При этом, в отличие от купратов [11], из-за наличия большого спина  $S = 3/2$  на  $t_{2g}$ -оболочке в двухдырочном секторе имеет место ситуация с одним высокоспино-

вым термом, отделенным от возбужденных термов энергетическим интервалом  $\sim 1$  эВ. Это состояние является аналогом состояния Жанга–Райса в купратах. Таким образом, мы получили новый редуцированный набор высокоспиновых функций ячейки, определяющих низкоэнергетические возбуждения электронной системы в  $\text{LaMnO}_3$ .

#### 4. ВЫВОД ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ

Для работы с «перескоковой» частью общего гамильтониана  $\hat{H}_{cc}$  удобно использовать представление операторов Хаббарда, аналогичных (7), но действующих в пространстве многоэлектронных функций (8), (9), (11). Любой одноэлектронный оператор может быть записан с помощью операторов Хаббарда  $\hat{X}_f^{pq} = |p\rangle\langle q|$  в виде

$$\hat{c}_{\lambda\mathbf{f}\sigma} = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}(m) \hat{X}_{\mathbf{f}}^m,$$

где

$$\hat{c}_{\lambda\mathbf{f}\sigma} = \hat{d}_{x\mathbf{f}\sigma}, \hat{d}_{z\mathbf{f}\sigma}, \hat{a}_{\mathbf{f}\sigma}, \hat{b}_{\mathbf{f}\sigma}, \hat{p}_{z\mathbf{f}\sigma}$$

и  $m$  — номер корневого вектора  $\alpha_m(pq)$ . Для упрощения работы с операторами Хаббарда используются обозначения Зайцева [22], где каждой паре состояний «начальное–конечное»  $|q\rangle \rightarrow |p\rangle$  соответствует корневой вектор  $\alpha_m(pq)$ , так что

$$\hat{X}_{\mathbf{f}}^{pq} \rightarrow \hat{X}_{\mathbf{f}}^{\alpha_m(pq)} \rightarrow \hat{X}_{\mathbf{f}}^m.$$

Индексы « $p$ » и « $q$ » нумеруют состояния (8), (9) и (11), поэтому матричные элементы амплитуды перескоков  $\gamma_{\lambda\sigma}(m) = \langle p | \hat{c}_{\lambda\mathbf{f}\sigma} | q \rangle$  ( $m = 1, 2, \dots, 400$  в орбитально-упорядоченной AFM-фазе), соответствующих этим корневым векторам, вычисляются непосредственно с помощью коэффициентов  $B_i(c, c')$ ,  $\beta_i(c)$  и представляют собой парциальные амплитуды переходов между отдельными многоэлектронными состояниями. В отличие от операторов Хаббарда, операторы рождения (уничтожения) действуют

на состояния во всех секторах конфигурационного пространства системы.

Спиновые мультиплеты, составляющие совокупность многоэлектронных состояний (8), (9) и (11), могут принадлежать различным орбитальным и магнитным подрешеткам, поэтому в согласии с наличием двух орбитальных подрешеток  $A$  и  $B$  мы введем векторы  $\mathbf{R}_1$  для внутривидовых и  $\mathbf{R}_2$  для междовидовых соседей. В AFM-фазе каждая из орбитальных подрешеток состоит, в свою очередь, из магнитных подрешеток, чередующихся по оси  $z$ . В пределах магнитной подрешетки имеет место ферромагнитное упорядочение в  $xy$ -плоскости. Это  $A$ -тип AFM-упорядочения, наблюдаемый в  $\text{LaMnO}_3$ . Поскольку введение различных подрешеток представляет лишь технические проблемы, мы, не усложняя вычисления, выведем дисперсионное уравнение для орбитально-упорядоченного однородного магнитного состояния, т. е. для РМ- и FM-фаз. В этом случае гамильтониан межъядерных перескоков можно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_{cc} = \sum_{G,P} \hat{H}_{cc}^{GP} = \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\lambda\lambda'\sigma} \left\{ \sum_{\mathbf{R}_1} \sum_G T_{\lambda\lambda'}^G(\mathbf{R}_1) \left( \hat{c}_{\mathbf{f}\lambda\sigma}^{+(G)} \hat{c}_{\mathbf{f}+\mathbf{R}_1\lambda'\sigma}^{(G)} + \text{H.c.} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{R}_2} \sum_{G \neq P} T_{\lambda\lambda'}^{GP}(\mathbf{R}_2) \left( \hat{c}_{\mathbf{f}\lambda\sigma}^{+(G)} \hat{c}_{\mathbf{f}+\mathbf{R}_2\lambda'\sigma}^{(P)} + \text{H.c.} \right) \right\} = \\ = \sum_{\lambda\lambda'\sigma} \sum_{kmn} \left\{ \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \left[ T_{\lambda\lambda'}^{AA}(\mathbf{k}) \hat{X}_{\mathbf{k}}^{+m} \hat{X}_{\mathbf{k}}^n + T_{\lambda\lambda'}^{BB}(\mathbf{k}) \hat{Y}_{\mathbf{k}}^{+m} \hat{Y}_{\mathbf{k}}^n + \right. \right. \\ \left. \left. + T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) \hat{X}_{\mathbf{k}}^{+m} \hat{Y}_{\mathbf{k}}^n + T_{\lambda\lambda'}^{BA}(\mathbf{k}) \hat{Y}_{\mathbf{k}}^{+m} \hat{X}_{\mathbf{k}}^n \right] + \text{H.c.} \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

где

$$T_{\lambda\lambda'}^{GG}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_1} T_{\lambda\lambda'}^{GG}(\mathbf{R}_1) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1}, \quad T_{\lambda\lambda'}^{GP}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_2} T_{\lambda\lambda'}^{GP}(\mathbf{R}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} \neq T_{\lambda\lambda'}^{PG}(\mathbf{k}),$$

так как  $T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{k})$  и  $T_{\lambda\lambda'}^{BA}(\mathbf{k})$  определяют дисперсию в различных  $\mathbf{k}$ -направлениях (см. таблицу),  $\hat{X}_{\mathbf{k}}^m$ ,  $\hat{Y}_{\mathbf{k}}^n$  — фурье-образы операторов Хаббарда соответственно по орбитальным  $A$ - и  $B$ -подрешеткам. В пределах одной из подрешеток на базисе  $d_x(d_y)$ ,  $d_{zy}(d_{zx})$  орбиталей  $a$ ,  $p$ ,  $b$  матрица перескоков имеет вид

$$T_{\lambda\lambda'}^G(\mathbf{R}_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2t_{pd}\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2t_{pd}\xi/\sqrt{3} & -2t_{pd}\lambda/\sqrt{3} & 2t_{pd}\beta/\sqrt{3} \\ 2t_{pd}\mu & -2t_{pd}\xi/\sqrt{3} & -2t_{pp}\gamma^{bb} & -2t_{pp}\gamma^{ab} & -2t_{pp}\gamma^{bp} \\ 0 & 2t_{pd}\lambda/\sqrt{3} & -2t_{pp}\gamma^{ab} & 2t_{pp}v & -2t_{pp}\gamma^{ap} \\ 0 & 2t_{pd}\beta/\sqrt{3} & -2t_{pp}\gamma^{bp} & -2t_{pp}\gamma^{ap} & -2t_{pp}\gamma^{pp} \end{pmatrix} \quad (14)$$

с матричными элементами  $T_{\lambda\lambda'}^G(\mathbf{R}_1)$ . Соответственно матрица междовидовых переходов имеет вид

$$T_{\lambda\lambda'}^{GP}(\mathbf{R}_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2t_{pd}\alpha^{b(G)}/\sqrt{3} & -2t_{pd}\alpha^{a(G)}/\sqrt{3} & -2t_{pd}\alpha^{p(G)}/\sqrt{3} \\ 0 & -2t_{pd}\alpha^{b(G)}/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2t_{pd}\alpha^{a(G)}/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2t_{pd}\alpha^{p(G)}/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

с матричными элементами  $T_{\lambda\lambda'}^{GP}(\mathbf{R}_2)$ . Уравнение движения для операторов  $X_f^m, Y_g^n$  имеют вид

$$i\dot{X}_f^m = [\hat{X}_f^m, \hat{H}] = \Omega_m \hat{X}_f^m + [\hat{X}_f^m, \hat{H}_{cc}], \quad (16)$$

где  $\Omega_m^G = \Omega^G(\alpha_m) = \varepsilon_q^G - \varepsilon_p^G$ . Соответствующий коммутатор может быть вычислен в приближении «Хаббард 1»:

$$\begin{aligned} [\hat{X}_f^m, \hat{H}_{cc}] &= \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{nl} \sum_{i\mathbf{R}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) \times \\ &\times \left\{ \gamma_{\lambda'\sigma'}^*(n) \gamma_{\lambda\sigma'}(l) [\hat{X}_f^m, \hat{X}_i^{+n} \hat{X}_{i+\mathbf{R}}^l] + \right. \\ &+ \left. \gamma_{\lambda'\sigma'}^*(l) \gamma_{\lambda\sigma'}(n) [\hat{X}_f^m, \hat{X}_{i+\mathbf{R}}^{+l} \hat{X}_i^n] \right\} \approx \\ &\approx \sum_{\lambda\lambda'n} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) F_f(m) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{R}} T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) (\hat{X}_{f+\mathbf{R}}^n + \hat{X}_{f-\mathbf{R}}^n), \quad (17) \end{aligned}$$

где  $F_f(m) = F_f(\alpha_m) = \langle \hat{X}_f^{pp} \rangle + \langle \hat{X}_f^{qq} \rangle$  — фактор заполнения. Отсюда с учетом наличия  $A$ - и  $B$ -подрешеток получим систему уравнений

$$\begin{aligned} i\dot{X}_f^m &= \Omega_m^A \hat{X}_f^m + \sum_{\lambda\lambda'n} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) F_A(m) \times \\ &\times \left( \sum_{\mathbf{R}_2} \hat{Y}_{f+\mathbf{R}_2}^n [T_{\lambda\lambda'}^{AB} + T_{\lambda\lambda'}^{BA}] + \right. \\ &+ \left. 2 \sum_{\mathbf{R}_1} \hat{X}_{f+\mathbf{R}_1}^n T_{\lambda\lambda'}^{AA} \right), \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\dot{Y}_g^m &= \Omega_m^B \hat{Y}_g^m + \sum_{\lambda\lambda'n} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) F_B(m) \times \\ &\times \left( \sum_{\mathbf{R}_2} \hat{Y}_{g+\mathbf{R}_2}^n [T_{\lambda\lambda'}^{AB} + T_{\lambda\lambda'}^{BA}] + \right. \\ &+ \left. 2 \sum_{\mathbf{R}_1} \hat{Y}_{g+\mathbf{R}_1}^n T_{\lambda\lambda'}^{BB} \right). \end{aligned}$$

Приближение справедливо только в случае малости соотношения  $\sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) T_{\lambda\lambda'}^{PG}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \ll \Omega_m^G$ . Наряду с соотношением  $\eta_{000} > \eta_{mnl}$ , где  $\eta = \mu, \lambda, \xi, \beta, \gamma$  (см. таблицу) это еще один малый параметр нашего решения. Введем новые обозначения для эффективного взаимодействия вида

$$T_{eff,mn}^{PG}(\mathbf{k}, \sigma) = \begin{cases} \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) T_{\lambda\lambda'}^{GG}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda'\sigma}(n), & G = P, \\ \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) [T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) + T_{\lambda\lambda'}^{BA}(\mathbf{k})] \gamma_{\lambda'\sigma}(n), & G \neq P. \end{cases}$$

Это позволит нам в дальнейшем использовать более удобный матричный способ записи уравнений движения для функции Грина:

$$\hat{D}_{ij} = \begin{pmatrix} \hat{D}_{ij}(AA) & \hat{D}_{ij}(AB) \\ \hat{D}_{ij}(BA) & \hat{D}_{ij}(BB) \end{pmatrix},$$

где

$$D_{ij}^{mn}(AB) = \langle \langle \hat{X}_i^m | \hat{Y}_j^n \rangle \rangle.$$

А именно, систему уравнений

$$\begin{aligned} D_{ij}^{mn}(AA) &= D_m^0(A) \delta_{ij} \delta_{mn} + \\ &+ 2D_m^0(A) \sum_{\lambda\lambda'l} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(l) \times \\ &\times \left( \sum_{\mathbf{R}_2} T_{\lambda\lambda'}^{AB} D_{i+\mathbf{R}_2j}^{ln}(BA) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{R}_1} T_{\lambda\lambda'}^{AA} D_{i+\mathbf{R}_1j}^{ln}(AA) \right), \quad (19) \\ D_{ij}^{mn}(BA) &= D_m^0(B) \sum_{\lambda\lambda'l} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(l) \times \\ &\times \left( \sum_{\mathbf{R}_2} T_{\lambda\lambda'}^{BA} D_{i+\mathbf{R}_2j}^{ln}(AA) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{R}_1} T_{\lambda\lambda'}^{BB} D_{i+\mathbf{R}_1j}^{ln}(BA) \right), \end{aligned}$$

где

$$D_m^0(G) = \frac{F_G(m)}{E - \Omega_m^G + i\varepsilon}$$

— функция Грина нулевого приближения, после фурье-преобразования

$$D_{ij}^{mn} = \frac{2}{N} \sum_k D_k^{mn} e^{ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$$

и использования новых обозначений  $T_{eff,mn}^{PG}(\mathbf{k}, \sigma)$  можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} & \sum_l \{ D_{\mathbf{k}}^{ln}(AA) [\delta_{ml} - 2D_m^0(A)T_{eff,ml}^{AA}(\mathbf{k}, \sigma)] - \\ & - 2D_{\mathbf{k}}^{ln}(BA)D_m^0(A)T_{eff,ml}^{AB}(\mathbf{k}) \} = D_m^0(A)\delta_{mn}, \\ & \sum_l \{ D_{\mathbf{k}}^{ln}(BA) [\delta_{ml} - 2D_m^0(B)T_{eff,ml}^{BB}(\mathbf{k}, \sigma)] - \\ & - 2D_{\mathbf{k}}^{ln}(AA)D_m^0(B)T_{eff,ml}^{BA}(\mathbf{k}) \} = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Другая пара уравнений получается заменой  $A \leftrightarrow B$ . В матричной записи система уравнений (20) имеет простой вид  $\hat{D}_{\mathbf{k}} = \hat{A}^{-1}(\mathbf{k})\hat{D}^0$ , где

$$\hat{A}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 1 - \hat{D}^0(A)2\hat{T}_{eff}^{AA}(\mathbf{k}, \sigma) & -\hat{D}^0(A)2\hat{T}_{eff}^{AB}(\mathbf{k}, \sigma) \\ -\hat{D}^0(B)2\hat{T}_{eff}^{BA}(\mathbf{k}, \sigma) & 1 - \hat{D}^0(B)2\hat{T}_{eff}^{BB}(\mathbf{k}, \sigma) \end{pmatrix}, \quad \hat{D}^0 = \begin{pmatrix} \hat{D}^0(A) & 0 \\ 0 & \hat{D}^0(B) \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Таким образом, дисперсионные зависимости квази-частиц определяются уравнением для полюсов матричной функции Грина  $\hat{D}_{\mathbf{k}}$ :

$$\| (E - \Omega_m^G)\delta_{mn} - 2F^G(m)T_{eff,mn}^{PG}(\mathbf{k}, \sigma) \| = 0, \quad (22)$$

специфика которого отражена в матрице перескоков  $T_{eff,mn}^{PG}(\mathbf{k}, \sigma)$  и совокупности корневых векторов  $\alpha_m$ . При этом локальные квазичастичные возбуждения имеют энергию  $\Omega_m^G$  и спектральный вес  $F^G(m)$ , которые вычислены в результате точной диагонализации внутриячеечной части гамильтониана с учетом сильных корреляций. В АФМ-фазе (А-типа), где имеет место антиферромагнитное упорядочение между  $xy$ -плоскостями вдоль оси  $z$  (рис. 1) и ферромагнитное в самой плоскости, каждая из орбитальных подрешеток разбивается еще и на магнитные подрешетки. Это приводит уже не к двум типам операторов в (13), а к четырем и, соответственно, еще к одной паре индексов « $G'$ » и « $P'$ » в (19), а также к удвоению размерности матрицы (22).

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ

На рис. 3а представлены результаты численного решения дисперсионного уравнения (22) в АФМ-фазе. Для упрощения рисунка не показаны пустые состояния зоны проводимости, лежащие выше щели  $E_g \geq 2$  эВ, причем щель формируется в основном за счет возбуждений с «переносом заряда». Решение получено при значении параметров

$$\begin{aligned} \varepsilon_{d_x} = \varepsilon_{d_{3y}} = 0, \quad \varepsilon_p = -2 \text{ эВ}, \quad t_{pd} = 0.7 \text{ эВ}, \\ t_{pp} = 0.3 \text{ эВ}, \quad U_d = 5 \text{ эВ}, \quad U_p = 2 \text{ эВ}, \\ J_d = 2 \text{ эВ}, \quad V_{pd} = 1 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (23)$$

При выборе параметров  $\varepsilon_{d_x}$  и  $\varepsilon_{d_{3y}}$  мы опирались на то, что наличие кристаллического поля не приводит к существенному расщеплению  $e_g$ -состояний [13]. В ряду электроотрицательности марганец (1.6) занимает положение слева от меди (1.75), поэтому энергия кислородных орбиталей  $\varepsilon_p$  выбрана меньшей, чем в случае купратов ( $\varepsilon_p \sim -1.4 \div -1.6$  эВ в [11]). Поскольку эффективный радиус иона  $\text{Mn}^{3+}$  меньше радиуса иона  $\text{Cu}^{3+}$  и длина связи  $\text{Mn-O}$  (1.91–2.18 Å) больше, чем в случае с  $\text{Cu-O}$  ( $\sim 1.89$  Å), и параметры  $t_{pd}$  и  $t_{pp}$  выбраны меньшими, чем в [11]. Параметры кулоновских взаимодействий выбраны из условия соответствия рассчитанной диэлектрической щели  $\sim 2$  эВ и наблюдаемой в  $\text{LaMnO}_3$ .

Отметим важную роль орбитального упорядочения в формировании диэлектрического основного состояния  $\text{LaMnO}_3$ . Для сравнения мы рассчитали зонную структуру кубического  $\text{LaMnO}_3$  и получили основное металлическое состояние. Таким образом, по крайней мере, одна из причин, почему  $\text{LaMnO}_3$  — диэлектрик, это наличие ян-теллеровских дисторсий и орбитального упорядочения в его пространственной структуре.

Обращает на себя внимание существование на полке валентной зоны двух различных подзон, разделенных энергетической интервалом  $\sim 0.2$ – $0.5$  эВ. Первая находится фактически в области диэлектрической щели и в недопированном материале имеет нулевую дисперсию и нулевой спектральный вес. Можно думать, что это следствие АФМ-упорядочения, так же, как и в купратах [11]. Однако результаты для РМ-фазы (рис. 3б) не поддерживают эту версию — зона внутрищелевых состояний сохраняется. Происхождение этих состоя-

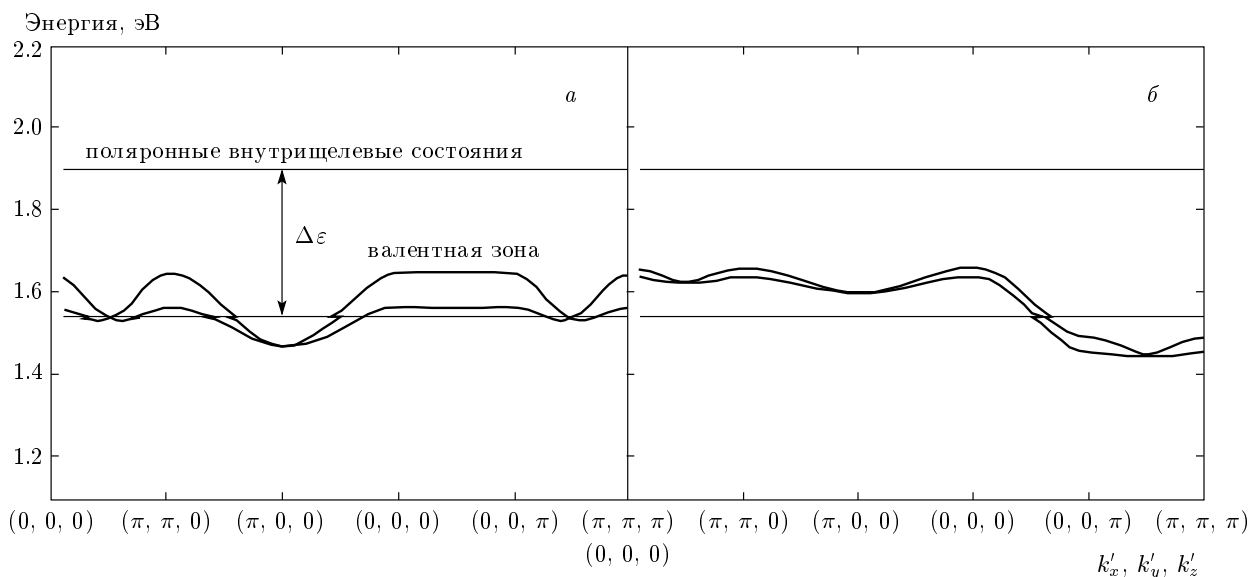


Рис. 3. Дисперсия квазичастичных состояний в орбитально-упорядоченном  $\text{LaMnO}_3$  при AFM-упорядочении (а) и в FM-фазе (б). Для упрощения рисунка не показаны пустые состояния зоны проводимости, лежащие выше щели  $\geq 2$  эВ

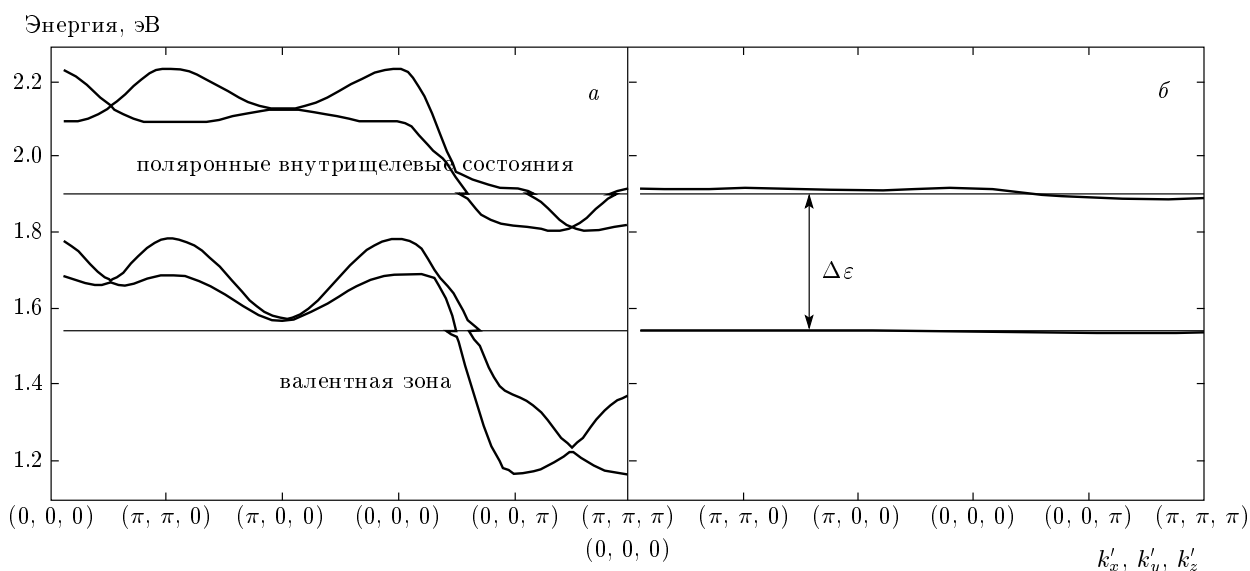


Рис. 4. Дисперсия квазичастичных состояний в орбитально-упорядоченном  $\text{LaMnO}_3$  при FM-упорядочении ( $x = 0.3$ ) для проекции спина носителя  $\sigma = \uparrow$  (а) и  $\sigma = \downarrow$  (б)

ний совсем иное, чем в купратах, — оно связано с близостью двух орбитальных синглетов  $^5a$  и  $^5b$  в однодырочном секторе конфигурационного пространства системы, т.е. с наличием искаженной трехмерной кубической структуры в  $\text{LaMnO}_3$ . Впервые подобный механизм формирования внутрищелевых состояний был предложен в работе [23]. Подчеркивая разницу в происхождении этих состояний, мы предлагаем называть их поляронными внутрищеле-

выми состояниями, так как причина их появления состоит в ян-теллеровской природе расщепления исходного орбитального дублета, тогда как в купратах — спин-поляронными внутрищелевыми состояниями [24].

Вторая подзона имеет отличные от нуля дисперсию и спектральную плотность и полностью заполнена в недопированном случае, т.е. является валентной зоной. В свою очередь, она состоит из

двух близко лежащих зон, относящихся к различным орбитальным подрешеткам. Ширины зон зависят от того, в какой из фаз мы проводим вычисления (рис. 3б). При повышении температуры выше критической  $T_N$ , как и следовало ожидать из вида АФМ-упорядочения (А-тип), сокращение дисперсии имеет место в  $xy$ -плоскости, а в  $z$ -направлении, наоборот, происходит увеличение дисперсии. Как и следовало ожидать, спектры квазичастиц симметричны для обеих проекций спина в АФМ- и РМ-фазах.

Здесь мы воспроизводим также результаты для FM-фазы (рис. 4), которая реализуется при допировании в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . В этом случае происходит частичное заполнение  $\sim x$  двухдырочного терма  $|2h_{1M_{3/2}}\rangle$ , в результате чего квазичастицы, соответствующие поляронным внутрищелевым состояниям (показаны на рис. 2 штриховыми линиями), приобретают дисперсию и спектральный вес  $\sim x$ . Из-за FM-упорядочения вырождение по спину снимается, поэтому с ростом  $x$  формируется состояние с диэлектрической щелью для одной спиновой подзоны и металлического типа для другой спиновой подзоны. Такие состояния в англоязычной литературе называются полуметаллическими (см. обзор [25]). Выше точки Кюри зоны в РМ-фазе сужаются и в квазичастичном спектре полуметаллической фазы открывается щель. Более подробно рассмотрение механизма колоссального магнитосопротивления выходит за рамки настоящей статьи и будет проведено отдельно.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщенный метод сильной связи был создан для расчета зонной структуры электронов в мотт-хаббардовских диэлектриках, т.е. в режиме сильных электронных корреляций, где традиционные одноэлектронные подходы типа LDA неприменимы. Первый класс сильнокоррелированных систем, для которых были выполнены расчеты в рамках обобщенного метода сильной связи, — это купраты [11]. Оказалось, что зонная структура квазичастиц сильно зависит от допирования, температуры и других внешних факторов, в частности, появляются внутрищелевые состояния с малым спектральным весом, пропорциональным концентрации допирования.

Результаты настоящей работы показывают, что и для систем с высокоспиновыми многоэлектронными термами обобщенный метод сильной связи также применим. Важнейшим свойством мангани-

тов оказалось орбитальное упорядочение, снимающее вырождение  $^5e_g$ -дублета. Без снятия вырождения зонная структура  $\text{LaMnO}_3$  была бы металлической, несмотря на сильные электронные корреляции и антиферромагнитное упорядочение. Физическая причина этого вывода проста: для вырожденного  $^5e_g$ -дублета имеем случай двухзонной модели Хаббарда с каждой зоной, заполненной на  $1/4$ , поэтому расщепление одноэлектронной зоны на две хаббардовские подзоны сохраняет металлическое состояние.

Работа выполнена в рамках интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН — УРО РАН (грант № 74), программы Президиума РАН «Квантовая макрофизика», а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16100).

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
2. P. W. Anderson and Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
3. P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
4. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
5. N. G. Bebenin, R. Zainulina, V. V. Mashkaustan, V. V. Ustinov, and Ya. M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B 69**, 104434 (2004).
6. Y.-D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau, T. Kimura, and Y. Tokura, *Science* **292**, 1509 (2001); T. Saitoh, D. S. Dessau, Y. Maritomo, T. Kimura, Y. Tokura, and N. Hamada, *Phys. Rev.* **B 62**, 1039 (2000).
7. D. S. Dessau and Z.-X. Shen, in book *Colossal Magnetoresistive Oxides*, ed. by Y. Tokura, Monographs in Condensed Matter Science, Gordon and Breach (1998), p. 1.
8. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
9. W. E. Pickett and D. Singh, *Phys. Rev.* **B 53**, 1146 (1996).
10. W. E. Pickett, H. Krakauer, R. E. Cohen, and D. Singh, *Physica C* **162–164**, 1419 (1989).
11. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).

12. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **64**, 1429 (1973); К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
13. A. J. Millis, Colossal Magnetoresistance Manganites: Hamiltonian, review notes in Summer College and Conference on *Physics and Chemistry of Rare-Earth Manganites*, SMR1505/33, ICTP (1–18 June 2003).
14. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A 276**, 238 (1963).
15. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, Едиториал УРСС, Москва (2004).
16. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильнокоррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
17. I. V. Solovyeu and K. Terakura, J. Kor. Phys. Soc. **33**, 375 (1998).
18. W. Koshibae and S. Maekawa, Physica **C 317–318**, 205 (1999).
19. Xiao-Jang Fan, Shun-Qing Shen, Z. D. Wang, X.-G. Li, and Qiang-Hua Wang, Phys. Rev. **B 62**, 3869 (2000).
20. T. Hotta, A. L. Malvezzi, and E. Dagotto, Phys. Rev. **B 62**, 9432 (2000).
21. С. М. Дунаевский, ФТТ **43**, 2161 (2001).
22. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **68**, 1, 207 (1975).
23. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **102**, 534 (1992).
24. S. G. Ovchinnikov, A. A. Borisov, V. A. Gavrichkov, and M. M. Korshunov, J. Phys.: Condens. Matter **16**, L93 (2004).
25. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, УФН **164**, 705 (1994).