ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЕФОРМИРУЕМОГО ТРИМЕРА С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ И С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЭЛЕКТРОНОВ

С. С. Аплеснин^а^{*}, Н. И. Пискунова^{b,c}

^а Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М. Ф. Решетнёва 660014, Красноярск, Россия

> ^b Омский государственный аграрный университет 644008, Омск, Россия

^с Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского 644077, Омск, Россия

Поступила в редакцию 25 апреля 2010 г.

Вычислен электронный спектр тримера с переменным числом электронов в модели Хаббарда методом точной диагонализации. Установлены зависимости сдвига химического потенциала, магнитного момента и величины расщепления уровней энергии вблизи химического потенциала от магнитного поля, кулоновского взаимодействия между электронами, расположенными в вершинах треугольника, от деформации тримера и трехцентрового взаимодействия. Обнаружены снятие магнитного вырождения в тримере при учете межузельного кулоновского и трехцентрового взаимодействий и образование синглетной пары электронов при деформации тримера.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нанотехнологий позволяет создавать кластеры произвольной формы и различных размеров [1]. Данные кластеры могут использоваться в спинтронике, оптоэлектронике и наноэлектронике в качестве элементной базы для устройств хранения и записи информации со сверхвысокой плотностью [2-4]. Свойства таких систем носят квантовый характер, что приводит к ряду особенностей, не наблюдающихся на макроскопическом уровне. В нанокластерах возможны эффекты многоцентровых взаимодействий, которые существенным образом меняют электрические и магнитные характеристики. Нанокластеры, расположенные в полимерной матрице или на поверхности диэлектрической подложки, испытывают со стороны подложки упругие деформации, в результате чего меняется область перекрытия волновых функций и, соответственно, интегралы перескока.

Физические свойства нанокластеров зависят от топологии кластера [5]. Кластеры, имеющие квазивырожденные состояния, обладают повышенной чувствительностью к внешним воздействиям. К такому типу относятся кластеры в виде треугольника с антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Кондо-резонанс в тримере, образованном из атомов 3*d*-металлов, например ионов хрома на поверхности золота [6, 7], наблюдается при более высокой температуре по сравнению с температурой кондо-резонанса для одиночного атома хрома.

Магнитная структура тримера (треугольного кластера [8]) зависит от поля анизотропии обменных взаимодействий [9]. В случае сильной анизотропии существует вырождение в направлении магнитных моментов, для изотропного обмена с классическим спином реализуется неколлинеарное расположение спинов. Вырождение по магнитному моменту в модели Гейзенберга снимается внешним магнитным полем или при нанесении нанокластеров на магнитную подложку.

Вычисление магнитной структуры кластеров переходных металлов проведено методом *ab initio* [10], в модели Хаббарда с кулоновским взаимодействием на узле [11] и в зонной модели в приближении Хар-

^{*}E-mail: apl@iph.krasn.ru

три – Фока [12]. Электронная структура кластеров с постоянным числом электронов довольно хорошо изучена теоретически и экспериментально. Однако под действием периодических внешних сил, например импульсов лазера продолжительностью от пикосекунд до фемтосекунд, пульсирующего потока заряженных частиц или при неупругом туннельном транспорте электронов через тример возможно изменение числа электронов в кластере, что необходимо учесть при расчете электронной структуры.

В данной работе рассматривается изолированный кластер, расположенный, например, в полимерной матрице или в коллоидном растворе и находящийся в состоянии равновесия с окружающей средой. Цель работы состоит в исследовании электронной структуры тримера и в установлении зависимости химического потенциала от межузельного кулоновского взаимодействия, изменений интегралов перескока и параметра трехцентрового взаимодействия при переменном числе частиц. Кулоновское отталкивание электронов на одном узле приводит к эффективному взаимодействию на соседних узлах и к фрустрации в тримере при половинном заполнении электронных состояний. Снимется ли это вырождение при учете межузельного кулоновского взаимодействия или при переходе электрона с узла *i* на узел *j* через ближайший к ним узел *k*? Варьирование величины взаимодействия между электронами в результате изменения кулоновского или обменного взаимодействия либо при включении внешнего магнитного поля приведет к изменению плотности электронных состояний в тримере и к смещению химического потенциала. Взаимодействие электронов с упругой подсистемой снимает вырождение по спиновой поляризации электронов в тримере и индуцирует переход в синглетное состояние. Кроме того, электрон-фононное взаимодействие может вызвать рост многоцентровых интегралов перескока. Конкуренция двух- и трехцентровых параметров перескока может привести к кардинальному изменению электрических и магнитных свойств.

Установленные зависимости изменения электронной структуры под действием ряда факторов позволят установить характер формирования фазовых переходов диэлектрик-металл-сверхпроводник, смену типов магнитного порядка в объемных кристаллах, которые наблюдались в Na_x CoO_{2y} · H₂O [13].

2. МОДЕЛЬ

В данной работе решение указанных выше задач проводится для трех предельных случаев: кулоновское отталкивание на узле меньше ширины зоны проводимости (U < W), приблизительно равно ей $(U \approx W)$ и значительно больше $(U \gg W)$. Спектр тримера вычислим в модели Хаббарда [14–16]:

$$H_{0} = -t \sum_{\langle i, j \rangle \sigma} \left(c_{i, \sigma}^{\dagger} c_{j, \sigma} + c_{j, \sigma}^{\dagger} c_{i, \sigma} \right) + U \sum_{i} \left(n_{i, \sigma} n_{i, -\sigma} \right) + V \sum_{\langle i, j \rangle \sigma} \left(n_{i, \sigma} n_{j, \sigma} \right) - \mu \sum_{i} \left(n_{i, \sigma} + n_{i, -\sigma} \right) - H \mu_{B} \sum_{i} \left(n_{i, \sigma} - n_{i, -\sigma} \right), \quad (1)$$

где t — матричный элемент перескока между ближайшими узлами, U и V — кулоновское отталкивание электронов соответственно на узле и между узлами, μ — химический потенциал, H — внешнее магнитное поле, $c_{i,\sigma}^{\dagger}(c_{i,\sigma})$ — операторы рождения (уничтожения) электронов со спином σ на узле i, $n_i = n_{i\sigma} + n_{i-\sigma}$, $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$.

Упругая система наиболее существенно влияет на электронные свойства — на изменение интегралов перескока: так, $t \propto 1/a^4$, а изменение кулоновского потенциала $dV/da \propto 1/a^2$ (а — постоянная решетки). При деформации меняются интегралы перескока, которые в линейном приближении можно описать в модели с альтернированным обменом,

$$t_{12} = t_0 - d/2, \quad t_{13} = t_0 - d/2, \quad t_{23} = t_0 + d,$$

где *d* — величина изменения интеграла перескока. Таким образом, растяжение треугольника в одном направлении индуцирует уменьшение длины связи в поперечном направлении. Гамильтониан имеет вид

$$H_{1} = -t_{12} \sum_{\sigma} \left(c_{1,\sigma}^{\dagger} c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^{\dagger} c_{1,\sigma} \right) - t_{13} \sum_{\sigma} \left(c_{1,\sigma}^{\dagger} c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^{\dagger} c_{1,\sigma} \right) - t_{23} \sum_{\sigma} \left(c_{2,\sigma}^{\dagger} c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^{\dagger} c_{2,\sigma} \right) + U \sum_{i} \left(n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \right) + V \sum_{\langle i,j \rangle} n_{i,nj} - \mu \sum_{i} \left(n_{i,\sigma} + n_{i,-\sigma} \right) - H \mu_{B} \sum_{i} \left(n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma} \right).$$
(2)

Здесь мы пренебрегли изменением величины кулоновского отталкивания между узлами, так как $\Delta t/\Delta V \sim (\Delta a)^2$.

Трехцентровый интеграл перескока учтем при добавлении к гамильтониану (1) слагаемого

$$A_{ijk} = (c^{\dagger}_{i,\sigma}c_{j,\sigma}c^{\dagger}_{j,-\sigma}c_{k,-\sigma} + \text{h.c.}),$$

которое включает переворот спина на узле и перенос заряда с узла i на узел j через узел k с изменением спина электрона, что конкурирует с перемещением электрона между ближайшими узлами i и k с сохранением спиновой поляризации.

Методом точной диагонализации мы вычислили спектр собственных значений и соответствующие векторы состояний, на основе которых определили величину намагниченности $M = \sum_{i}^{N} (n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma})$ тримера. Продольные значения спин-спиновых корреляционных функций $\langle S_{i}^{z}S_{j}^{z}\rangle$, где $S_{i}^{z} = (n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma})/2$, $S_{j}^{z} = (n_{j,\sigma} - n_{j,-\sigma})/2$. В модели используется большой канонический ансамбль с переменным числом частиц, описываемый большим термодинамическим потенциалом в основном состоянии, т.е. температура равна нулю. При постоянном объеме химический потенциал определяется через изменение энергии системы, $\mu = -\Delta E/\Delta n$, при изменении числа частиц от трех до двух.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из полного спектра энергий выделим четыре уровня, соответствующих максимальным E_{max} и минимальным E_{min} значениям энергий и уровням энергии вблизи химического потенциала $E_2 < 0$ и $E_3 > 0$ (рис. 1). Интервал энергий $W = E_{max} - E_{min}$ в тримере аналогичен ширине зоны проводимости в объемных проводниках, W = 2zt (z - координационное число тримера) для $W \gg U$. С ростом кулоновского взаимодействия между электронами на одном узле интервал энергий вблизи химического потенциала увеличивается и превышает разности энергий $W_b = E_2 - E_{min}$ и $W_{up} = E_{max} - E_3$, что можно интерпретировать как расщепление зоны на две подзоны при $V \rightarrow 0$. Кулоновское отталкивание электронов на узле вызывает уменьшение ширин энергетических подзон. Изменение энергии в нижней подзоне обусловлено спиновыми флуктуациями электронов, а в верхней — флуктуациями электронной плотности на узле. Для тримера с W = 4t при U = 0 эффективная ширина зоны растет линейно, W = 2t + U + V для U > 2t и V > 0.15U, с ростом величины кулоновского отталкивания между электронами. Для *U* > *W* кулоновское взаимодействие электронов между узлами вызывает расширение подзон в некоторой области параметров $V_{c1} < V < V_{c2}$ (рис. 16, в) вследствие конкуренции кинетической, потенциальной и обменной энергий электронов. Усиление межузельного кулоновского взаимодействия подавляет спиновые флуктуации в нижней зоне при



Рис. 1. Зависимости минимальных (П) и максимальных (\blacktriangle) значений энергии и уровней энергии вблизи химического потенциала (\Box , \triangle) от величины межузельного кулоновского взаимодействия для U/t = 3 (a), 6 (δ) при H/t = 0.05 и U/t = 10 (e) при H/t = 0.01

 $V > V_{c2}$ и усиливает зарядовые флуктуации в верхней подзоне, что приводит к ее уширению. В области энергий $U \sim W$ вклад обменных взаимодействий в тримере сравним по величине с кулоновским и вследствие фрустрации обменных связей увеличивается число вырожденных состояний, что приводит к асимметрии ширин подзон при $V \ll U$ и к локализации химического потенциала вблизи верхней хаббардовской подзоны.

Химический потенциал (рис. 2) растет при малых величинах межузельного кулоновского отталкивания и, достигнув критической величины, остается постоянным. Это обусловлено изменением и перераспределением плотности состояний в подзонах, в частности, увеличение межузельного кулоновского потенциала способствует росту зарядовых флуктуаций. В результате роста химический потенциал



Рис.2. Химический потенциал в зависимости от величины межузельного кулоновского взаимодействия для U/t = 3 (•), 6 (•) при H/t = 0.05 и U/t = 10 (**V**) при H/t = 0.01

оказывается в верхней подзоне, что приводит к исчезновению щели в спектре возбуждений. Дальнейший рост кулоновского взаимодействия вызывает смещение подзон относительно химического потенциала и, соответственно, рост щели в спектре электронных возбуждений. Например, для U = 6t межузельное взаимодействие соответствует типичному значению параметров в высокотемпературных проводниках и манганитах, V/U = 0.15, и величина щели для этих параметров сравнима с энергиями упругих мод колебаний. В тримере под действием внешнего потенциала незначительное смещение химического потенциала индуцирует гигантское расщепление уровней энергии вблизи химического потенциала, в результате кардинально меняются кинетические свойства электронов, туннелирующих через нанокластер. Рост химического потенциала тесно коррелирует с изменением магнитных свойств.

Так, намагниченность тримера в магнитном поле остается постоянной величиной до некоторого критического значения V_c/U , при котором положение химического потенциала стабилизируется, и при $V > V_c$ намагниченность скачком меняется до состояния насыщения (рис. 3a). Намагниченность является интегральной характеристикой, и вычисленные спиновые корреляционные функции, изображенные на рис. 36, позволяют проследить за изменением магнитной структуры тримера. Так, спиновые корреляции между парой электронов положительны и растут линейно, а между двумя остальными парами электронов они уменьшаются и меняют знак с положительного на отрицательный. Таким образом, ЖЭТФ, том **139**, вып. 1, 2011

два спина электрона в тримере направлены по полю и антипараллельны третьему спину. Межузельное кулоновское взаимодействие снимает магнитное вырождение и формирует ферримагнитную конфигурацию в тримере. В результате конкуренции межузельного кулоновского $V(n_{1,\sigma} + n_{1,-\sigma})(n_{2,\sigma} + n_{2,-\sigma})$ и обменного $J(n_{1,\sigma} - n_{1,-\sigma})(n_{2,\sigma} - n_{2,-\sigma})$ взаимодействий меняются весовые множители при параллельном и антипараллельном расположениях спинов, $(V + J)n_{i,\sigma}n_{j,\sigma}$ и $(V - J)n_{i,\sigma}n_{j,-\sigma}$.

Увеличение кулоновского взаимодействия приводит к уменьшению обменного взаимодействия между электронами и, соответственно, магнитного поля насыщения. Так, в тримере обменное поле $H_E = S^z J = J/2$ (J < 0), а поле насыщения $H_s = 2H_E = J$. В t-J-модели [17], которая получена из модели Хаббарда во втором порядке теории возмущений по t/U, величина обменного взаимодействия $J = 2t^2/U$ уменьшается при учете межузельного кулоновского взаимодействия:

$$=\frac{2t^2}{U+\sum_h V_h}$$

J

Взаимное расположение спинов в тримере зависит от величины межузельного кулоновского взаимодействия и при $V \sim J$ спин-спиновая корреляционная функция по периметру тримера меняется по величине и даже по знаку. Магнитные характеристики тримера вычислялись при фиксированном значении магнитного поля. Поле насыщения уменьшается с ростом кулоновского взаимодействия, и при $H = H_s$ намагниченность выходит на насыщение, т. е. достигается полная поляризация электронов по спину. В качестве эффективного магнитного поля может выступать спин-орбитальное взаимодействие $\lambda S^z L^z = S^z H_{eff}$.

Энергия электронов в тримере зависит также от внешнего магнитного поля. Так, для тримера с V/U = 0.1 в поле H = 0.1t величина расщепления скачком резко возрастает более чем на порядок (рис. 4a). Резкий рост щели для V/U = 0.1, U/t = 6 связан со сдвигом химического потенциала от дна верхней в сторону нижней хаббардовской подзоны и его линейным уменьшением в магнитном поле (рис. 46). В случае сильных электронных корреляций ширины нижней и верхней подзон растут пропорционально зеемановской энергии тримера в магнитном поле и при некотором критическом значении поля сливаются в одну зону с дискретными уровнями энергии вблизи химического потенциала. Магнитное поле приводит к одновременному ушире-



Рис. 3. Зависимости *a*) средней намагниченности тримера на один узел M/3, *б*) спин-спиновых корреляционных функций $\langle S_1^z S_2^z \rangle$ (2, 4) и $\langle S_3^z S_2^z \rangle$, $\langle S_3^z S_1^z \rangle$ (1, 3) от величины межузельного кулоновского взаимодействия для U/t = 6 (1, 2), 10 (3, 4) в магнитном поле H/t = 0.05



Рис. 4. а) Зависимости минимальных (1) и максимальных (4) значений энергии и уровней энергии вблизи химического потенциала (2, 3) от магнитного поля H для V/U = 0.1, U/t = 6. б) Химический потенциал в зависимости от магнитного поля H для V/U = 0.05 (1), 0.1 (2), 0.35 (3), U/t = 6

нию подзон и к уменьшению химического потенциала в кластере.

Влияние упругой подложки на электронную структуру тримера рассмотрим в модели с гамильтонианом (2).

Деформация тримера от равностороннего треугольника к равнобедренному вызывает изменение обменного взаимодействия по бокам тримера,

$$J \propto \frac{t^2 (1 - d/2t)^2}{U(1 + V/U)},$$
(3)

и в его основании,

$$J \propto \frac{t^2 (1 + d/t)^2}{U(1 + V/U)},$$
(4)

и приводит к образованию синглетной пары спинов. Значения магнитных моментов в узлах тримера в зависимости от d — величины изменения интегралов перескока в магнитном поле H/t = 0.01 изображены на рис. 5*a*. С ростом *d* магнитный момент в основании тримера уменьшается и исчезает при $d \approx 0.8t$, т. е. образуется синглет. В вершине равнобедренного треугольника электрон полностью поляризуется по спину. Величина расщепления уровней энергии вблизи химического потенциала практически не меняется в случае U > W при варьировании интегралов перескока в интервале 0 < d/t < 0.8 и увеличивается в несколько раз для $W \sim U$, d/t = 0.8 (рис. 56). В случае, если ширина зоны превышает кулоновскую энергию отталкивания электронов, ве-



Рис. 5. Зависимости от варьирования интегралов перескока a) величины магнитного момента в вершинах тримера со слабыми (формула (3)) и сильными (формула (4)) обменными взаимодействиями (соответственно кривые 1, 2 и 3, 4) и b) эффективной ширины щели, равной $E_g/t = (E_3 - E_2)/t$ для V/U = 0.6, U/t = 3 (1, 3), V/U = 0.05, U/t = 6 (2, 4) при H/t = 0.01

личина щели плавно растет и выходит на насыщение при d/t = 0.8. При этих значениях d/t химический потенциал резко меняется и производная $d\mu/d(d)$ имеет максимум при d/t = 0.8 (рис. 6). Ширина верхней подзоны увеличивается, а нижней уменьшается при d/t > 0.8, U > W с ростом d при условии, что сумма интегралов перескока в тримере является постоянной величиной. Изменение плотности состояний и перераспределение спектрального веса в нижней хаббардовской зоне обусловливает существенное уменьшение химического потенциала. Магнитное состояние тримера можно представить в виде синглетной пары спинов и парамагнитного спина, что проявится в температурной зависимости магнитной восприимчивости. В области низких температур восприимчивость подчиняется закону Кюри, и при $T \sim J$ восприимчивость имеет максимум.

В случае сильных электронных корреляций (U > W) возрастает роль многоцентровых перескоков электрона, учет которых в моделях, описывающих сверхпроводимость, существенно меняет картину перехода в сверхпроводящее состояние [18]. В тримере может реализоваться трехцентровый интеграл перескока, вызывающий перенос электрона с переворотом спина. На рис. 7*a* представлены зависимости уровней энергии от величины параметра перескока электрона по трем узлам. Трехцентровый интеграл перескока способствует увеличению плотности состояний двух



Рис. 6. Химический потенциал в зависимости от величины изменения интегралов перескока для V/U = 0.6, U/t = 3 (1), V/U = 0.05, U/t = 6 (2) при H/t = 0.01

электронов на одном узле и приводит к уменьшению зарядовых флуктуаций в кластере и, соответственно, к сужению верхней хаббардовской зоны. Щель в спектре электронных возбуждений увеличивается в несколько раз (рис. 7δ). Вероятность перехода электрона с узла *i* на узел *j* с переворотом спина на ближайшем к ним узле *k* возрастает, если основное состояние тримера полностью поляризовано по



Рис.7. Зависимости a) минимальных (1) и максимальных (4) значений энергии и уровней энергии вблизи химического потенциала (2, 3), а также δ) эффективной энергии щели, равной $E_g/t = (E_3 - E_2)/t$ от параметра трехцентрового перескока электронов для U/t = 6, V/U = 0.1



Рис. 8. Намагниченность (a) и химический потенциал (δ) в зависимости от параметра трехцентрового перескока электронов для U/t = 6, V/U = 0.1

спину. Действительно, расчеты дают критическое значение параметра A/t (рис. 8a), при котором намагниченность тримера достигает насыщения и химический потенциал не меняется (рис. 8b).

4. ВЫВОДЫ

Итак, учет кулоновского взаимодействия между электронами, расположенными на разных узлах, и параметра трехцентрового перескока электронов приводит к росту химического потенциала в некотором интервале параметров соответствующих величин. Это связано с частичным уменьшением кулоновского отталкивания электронов на одном узле и перераспределением плотности электронных состояний. Внешнее магнитное поле и варьирование интегралов перескока, обусловленное деформацией тримера, вызывают уменьшение химического потенциала в результате уменьшения кинетической энергии электронов и изменения ширины хаббардовской подзоны в случае сильных электронных корреляций. Найдены критические параметры межузельного кулоновского взаимодействия и трехцентрового перескока электрона, при которых снимается магнитное вырождение и достигается полная поляризация электронов по спину в основном состоянии. Деформация тримера, сопровождающаяся изменением интегралов перескока, приводит к образованию синглетного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. C. P. Poole, Jr. and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley, New York (2003).
- I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman et al., Science 294, 1488 (2001).
- 4. Spin Electronics, ed. by D. Awschalom, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2004).
- 5. И. П. Суздалев, Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Книжный дом ЛИБРОКОМ, Москва (2009).
- T. Jamneala, V. Madhavan, and M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. 87, 256804 (2001).
- Yu. B. Kudasov and V. M. Uzdin, Phys. Rev. Lett. 89, 276802 (2002).

- ЖЭТФ, том **139**, вып. 1, 2011
- 8. Frustrated Spin Systems, ed. by H. T. Diep, World Sci., London (2004).
- A. Antala, L. Udvardia, B. Ujfalussyc et al., J. Magn. Magn. Mater. 316, 118 (2007).
- A. Bergman, L. Nordstrom, A. B. Klautau et. al., Phys. Rev. B 75, 224425 (2007).
- F. Lopez-Urias and G. M. Pastor, Eur. Phys. J. D 52, 159 (2009).
- M. Munoz-Navia, J. Dorantes-Davila, and M. Respaud, Eur. Phys. J. D 52, 171 (2009).
- Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal et al., Phys. Rev. B 70, 184110 (2004).
- 14. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963).
- 15. F. H. L. Essler, H. Frahm, F. Gohmann et al., The One-Dimensional Hubbard Model, Cambridge Univ. Press, New York (2005).
- 16. P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- 17. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, Базовые модели в квантовой теории магнетизма, УроРАН, Екатеринбург (2002).
- A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. 75, 473 (2003).