Физика низких температур, 1996, т. 22, № 9, с. 1032–1041

Исследование сверхпроводящего перехода в рамках двухорбитальной модели Андерсона–Хаббарда

А. А. Косов, В. Е. Шилов

Марийский государственный университет, Россия, 424001, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1
E-mail: kosov@margu.mari.su

Статья поступила в редакцию 4 декабря 1995 г., после переработки 20 марта 1996 г.

В рамках двухорбитальной модели Хаббарда получены формулы для спектра фермионных возбуждений в гибридизованных взаимодействием Андерсона энергетических зонах. Переход к операторам Хаббарда, диагонализирующим одноузельную часть гамильтониана, позволил использовать технику температурных функций Грина для учета межузельного перескокового слагаемого при исследовании сверхпроводящих свойств модели. При рассмотрении нижней части энергетического спектра получена формула для температуры сверхпроводящего перехода T_c, обусловленная спариванием квазичастиц в одной из корреляционных зон. Исследована зависимость T_c от концентрации электронов и энергетических параметров, определяющих внутриатомные корреляции. Сделан вывод о возможности применения рассматриваемой модели для описания органических сверхпроводников.

В рамках двоорбітальної моделі Хаббарда одержано формули для спектра ферміонних збуджень в гібридизованих взаємодіями Андерсона енергетичних зонах. Перехід до операторів Хаббарда, що діагоналізує одновузельну частину гамільтоніана, дозволив використовувати техніку температурних функцій Гріна для урахування міжвузельного перестрибкового доданка при дослідженні надпровідних властивостей моделі. При розгляданні нижньої частини енергетичного спектра одержано формулу для температури надпровідного переходу T_c, що обумовлено зпарюванням квазічастинок в одній із кореляційних зон. Досліджено залежність T_c від концентрації електронів і енергетических параметрів, що визначають внутрішньоатомні кореляції. Зроблено висновок про можливість застосування розглянутої моделі для опису органічних надпровідників.

Введение

Необходимость учета наряду с зонными эффектами и атомоподобного поведения d- и f-состояний делает задачу о теоретическом изучении соединений переходных металлов чрезвычайно сложной. Несмотря на это, активность исследований так называемых сильно коррелированных систем в последнее время нарастала [1,2]. Повышенный интерес к этой проблеме связан с убеждением многих исследователей в том, что сильные электронные корреляции в d-электронной подсистеме обеспечивают сравнительно высокие температуры сверхпроводящего перехода T_c в таких металлооксидных соединения, как $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и др. [3].

На наш взгляд, несмотря на критические замечания, высказываемые в литературе (см., например, [4]), весьма перспективным для изучения сверхпроводящего перехода в веществах с узкими энергетическими зонами является использование двухорбитально вырожденной модели Хаббарда [5]. Действительно, в отличие от классической одноорбитальной модели Хаббарда [6], двухорбитальная модификация обладает большими возможностями и способна описать поведение двух групп сильно взаимодействующих электронов — локализованных на узлах кристаллической решетки и электронов проводимости. Замечания специалистов по применению модели Хаббарда для изучения T_c в основном сводятся к тому, что рассмотрение задачи о сверхпроводящем фазовом переходе в модели, где сам механизм притяжения (благоприятный для куперовского спаривания знак амплитуды рассеяния) полностью зависит от вида спектра квазичастиц, представляется малоубедительным. Показательными в этом плане являются работы [1,7], в которых сделаны попытки обоснования «кинематического» механизма сверхпроводимости для модели Хаббарда и, несмотря на вышеупомянутую критику, получены интересные результаты. Например, авторы статьи [7] включили в двухорбитальную модель Хаббарда четырехфермионное взаимодействие Кондо, осуществляющее связь

© А. А. Косов, В. Е. Шилов, 1996

между электронами разных орбиталей, и построили реалистический гамильтониан в базисе атомных операторов супералгебры spl(8;8). Оказалось, что взаимодействие Кондо, расщепляя спектр ферми-возбуждений и формируя корреляционную щель между его дисперсными ветвями, играет определяющую роль при появлении сверхпроводимости. Заметим, что до этого в работе [8] при изучении кинетических свойств лантановых керамик $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ в рамках периодической модели Андерсона было показано, что андерсоновское взаимодействие, расщепляя затравочную зону коллективизированных электронов и формируя новый, гибридизованный энергетический спектр, так же как и, согласно [7], взаимодействие Кондо, способно обеспечить сверхпроводящее спаривание дырочных состояний. Подобная проблема рассматривалась в работе [9], в которой на основании анализа разбавленной периодической модели Андерсона и ее роли в формировании сверхпроводящего конденсата в металлооксидных соединениях с примесями ионов переходной группы был сделан вывод о значительной роли в этом физическом явлении андерсоновского перемешивания состояний зонных и локализованных электронов.

В настоящей работе нами рассматривается модель сильно коррелированной системы, описываемая объединенным гамильтонианом, который включает в себя операторы двухорбитальной модели Хаббарда и взаимодействия Андерсона. Такое объединение, на наш взгляд, значительно расширяет возможности двухорбитальной модели Хаббарда и позволяет более последовательно, чем, например, в работах [7–9], описать взаимодействие коллективизированных и локализованных электронов исходя из перемешивания их одночастичных состояний. Кроме того, к одной из причин, связанных с появлением настоящей работы, следует отнести точку зрения, высказанную в [9], о том, что сильная энергетическая зависимость матричного элемента, ответственного за сверхпроводимость, не должна быть причиной отказа от исследования сверхпроводящего перехода в таких моделях, как модель Хаббарда и др. Как будет показано ниже, это в большей степени, по-видимому, должно относиться к металлоорганическим сверхпроводникам с узкими разрешенными зонами.

В разд. 1 определен энергетический спектр системы, описываемой двухорбитальной моделью Андерсона—Хаббарда. В разд. 2 и 3 с помощью температурных функций Грина исследован энергетический спектр в дисперсных зонах, в приближении сильной связи получен оператор, отвечающий за сверхпроводящее спаривание, и исследована его энергетическая зависимость. При этом с помощью численного анализа показано, что существует оптимальная область изменения энергетических параметров, приводящая к максимальным T_c. В разд. 4 проведено обсуждение результатов.

1. Энергетический спектр

Гамильтониан задачи запишем в виде

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = \sum_i H_{0i} + \sum_{ijs} t_{ij} C_{is}^+ C_{is} \,, \quad (1)$$

$$H_{0i} = -2JS_i s_i - \mu\left(n_{ia\uparrow} + n_{ia\downarrow} + n_{ic\uparrow} + n_{ic\downarrow}\right) + E\left(n_{ia\uparrow} + n_{ia\downarrow}\right) - H\left(n_{ia\uparrow} - n_{ia\downarrow} + n_{ic\uparrow} - n_{ic\downarrow}\right) + In_{ia\uparrow}n_{ia\downarrow} + U\left(n_{ia\uparrow} + n_{ia\downarrow}\right)\left(n_{ic\uparrow} + n_{ic\downarrow}\right) + V_0\left(a_{i\uparrow}^+ C_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ C_{i\downarrow} + \text{h.c.}\right),$$

где C_{is}^+, C_{is} и a_{is}^+, a_{is} — полевые операторы соответственно свободных и локализованных электронов на узле i с проекцией спина s; $n_{ias} = a_{is}^+ a_{is}$; $n_{ics} = C_{is}^+ C_{is}$ — операторы числа электронов; S_i и s_i — операторы спина c- и a-электронов; μ — химический потенциал; H — внешнее магнитное поле; E — одночастичная энергия a-электронов; V_0 — постоянная Андерсона, определяющая перемешивание электронных состояний; H_{int} описывает межузельное туннелирование с-электронов с интегралом переноса t_{ij}.

Диагонализация одноячеечного гамильтониана H_{0i} и переход к операторам Хаббарда X_p^q приводят к следующим результатам для волновых функций и энергетического спектра:

$E_0 = 0$, $\Psi_0 = |0, 0\rangle$ — вакуумное состояние;

$$E_{A,B} = -\mu + \frac{E - 2H}{2} \pm \left((E/2)^2 + V_0^2\right)^{1/2};$$

$$\Psi_{A,B} = \cos\alpha\, |+, 0\rangle \pm \sin\alpha\, |0, +\rangle;$$

$$E_{C,D} = -\mu + \frac{E + 2H}{2} \pm \left((E/2)^2 + V_0^2\right)^{1/2};$$

$$\Psi_{C,D} = \cos\alpha\, |-, 0\rangle \pm \sin\alpha\, |0, -\rangle;$$

$$|s, 0\rangle = a_{is}^+ |0, 0\rangle; \quad |0, +\rangle = C_{is}^+ |0, 0\rangle.$$

$$\cos\alpha = 0{,}5\left(1 + \frac{|E|}{Z}\right)^{1/2}; \quad \sin\alpha = 0{,}5\left(1 - \frac{|E|}{Z}\right)^{1/2};$$

$$Z = \left(E^2 + 4V_0^2\right)^{1/2}.$$

Одночастичные состояния A, B, C и D, как отмечалось во введении, зависят от энергии V_0.

$$E_{F,G} = -0{,}5J + U - 2\mu + E \pm 2H ;$$

$$\Psi_F = |+, +\rangle ; \ \Psi_G = |-, -\rangle ;$$

$$E_T = -0{,}5J + U - 2\mu + E ;$$

$$\Psi_T = 2^{-1/2}\{|+, -\rangle + |-, +\rangle\} ;$$

$$|+, +\rangle = a^+_{i\uparrow} C^+_{i\uparrow} |0, 0\rangle ; \ |-, -\rangle = a^+_{i\downarrow} C^+_{i\downarrow} |0, 0\rangle ;$$

$$|+, -\rangle = a^+_{i\uparrow} C^+_{i\downarrow} |0, 0\rangle .$$

Энергии оставшихся двухчастичных состояний E_K, E_L и E_M могут быть получены с помощью кубического уравнения

$$X^3 + AX^2 + BX + C = 0 ; \qquad (2)$$

$$A = -\left(1{,}5J + I + U + 3E\right) ;$$

$$B = \left(I + 2E\right)\left(1{,}5J + I + U\right) - 4V_0^2 ;$$

$$C = 2V_0^2\left(I + 2E\right) .$$

Корни уравнения (2) $X = \{X_m\}$ определяют энергии $E_{K,L,M}$: $X_m = 2\mu + E_{m,m=K,L,M}$. Волновые функции Ψ_K, Ψ_L, Ψ_M, соответствующие состояниям E_K, E_L и E_M, приведены в Приложении. Необходимо подчеркнуть, что учет двухчастичных состояний является принципиальным моментом настоящей работы, отличающей наши исследования от широко обсуждаемых расчетов T_c [4] в рамках t–J-модели, в которой двухчастичные состояния электронов на одном узле не учитываются. Заметим также, что если в работе [7] непосредственной причиной сверхпроводящих корреляций является двухчастичное взаимодействие Кондо, то в настоящих расчетах эту же роль выполняет одночастичное перемешивание электронов различных орбиталей на одном узле. Синглетные волновые функции Ψ_K, представляющие гибридизованные двухэлектронные состояния со спином $S = 0$, описывают локальные электронные пары, которые при включении межузельных перескоков способны образовать сверхпроводящий конденсат. Если же положить $V_0 = 0$, то электроны различных орбиталей становятся фактически развязанными и сверхпроводимость в рамках рассматриваемого здесь механизма не реализуется.

После точной диагонализации одноузельной части гамильтониан (1), представленный через диагональные операторы Хаббарда X_P^P [10], имеет следующий вид:

$$H_{0i} = \sum_P E_P X_P^P ; \ P = O, A, B, \ldots, K, L, M . \quad (3)$$

Оператор H_{int}, отвечающий за межузельный перескок электронов, можно представить в виде квадратичной формы недиагональных операторов Хаббарда:

$$H_{\text{int}} = \sum_{ijs} t_{ij}\, g^*_{is}(X)\, g_{js}(X) . \qquad (4)$$

Операторы C^+_{is}, C_{is} в H_{int} выражены с помощью матрицы, приведенной в соотношении (П.1), через операторы Хаббарда и представлены операторными функциями $C^+_{is} = g^*_{is}(X)$, $C_{is} = g_{is}(X)$, явный вид которых записан в Приложении.

Ограничимся рассмотрением низколежащих энергетических состояний. Оценки величин внутриатомных корреляционных энергий для сверхпроводящих купратов [11], узкозонных материалов [12,13] и др. в большинстве случаев могут быть сведены к условиям I, $U >> |E|$, $|\mu|$, V_0. При выполнении этих неравенств к рассматриваемым энергетическим состояниям целесообразно отнести вакуум $|0, 0\rangle$, одночастичные состояния Ψ_B, Ψ_D и двухчастичное состояние Ψ_K (см. Приложение), соответствующее наименьшему по величине корню уравнения (2). При этом цель работы будет сфокусирована только на условиях возникновения сверхпроводимости в гибридизованной андерсоновским взаимодействием нижней хаббардовской подзоне. Кроме того, положим $H = 0$ и расщепление энергетических состояний по спину учитывать не будем.

2. Функции Грина

Определенные выше энергетические уровни одноячеечной части гамильтониана, правильные волновые функции и известные коммутационные соотношения для операторов Хаббарда, согласно работам [7,14], в которых для аналогичного типа задачи была применена и развита техника функций Грина, могут послужить основой для нахождения в приближении сильной связи спектра элементарных возбуждений коллективизированных c-электронов и исследования их сверхпроводящих свойств. Руководствуясь этим предположением, определим следующие температурные функции Грина [15]:

$$G_{BK}\left(R_m, \tau; R_n, \tau'\right) =$$

$$= -\langle T_\tau X_B^K(R_m, \tau)\, X_K^B(R_n, \tau')\rangle ;$$

$$R_{DOBK}\left(R_m, \tau; R_n, \tau'\right) =$$

$$= \langle T_\tau X_0^D(R_m, \tau)\, X_K^B(R_n, \tau')\rangle ; \qquad (5)$$

$$F_{OBK}\left(R_m, \tau; R_n, \tau'\right) =$$

$$= \langle T_\tau X_B^0(R_m, \tau)\, X_K^B(R_n, \tau')\rangle ;$$

$$F_{DBK}\left(R_m, \tau; R_n, \tau'\right) =$$

$$= \langle T_\tau X_K^D(R_m, \tau)\, X_K^B(R_n, \tau')\rangle .$$

Функции Грина, записанные в (5), связываются при составлении уравнений движения в замкнутую систему четырех уравнений, если допустить существование отличного от нуля при некоторых температурах параметра сверхпроводящего порядка

$$\Delta_0^k = \langle \Psi_K | X_B^0(R_m) X_K^B(R_m) | 0, 0\rangle =$$

$$= \langle \Psi_K | X_K^0(R_m) | 0, 0\rangle . \qquad (6)$$

Происхождение параметра Δ_0^k тесно связано с аномальным средним $\langle 2, 0 | C_{m\uparrow}^+ C_{m\downarrow}^+ | 0, 0\rangle$, играющим основную роль в классической модели сверхпроводимости коллективизированных электронов БКШ [16]. В этом можно убедиться, во-первых, использовав для операторов $C_{m\uparrow}^+$, $C_{m\downarrow}^+$ формулы (П.2) и, во-вторых, более подробно исследовав свойства симметрии состояния Ψ_K. Волновая функция Ψ_K, как это следует из (П.1), является линейной комбинацией затравочных функций $|0, 2\rangle$, $|2, 0\rangle$, $|S\rangle$ и вместе с ними соответствует суммарному спину системы двух групп электронов $S = 0$ и противоположной ориентации спиновых моментов, описываемых этими состояниями двух частиц. В предельном случае $V_0 = 0$ (отсутствие гибридизации локализованных и коллективизированных электронов) $\Psi_K = \Psi_K^0 = |0, 2\rangle$ — состояние двух свободных электронов с противоположно направленными спинами, которое в нашей ситуации, в отсутствие электрон-фононного взаимодействия, не связывается в куперовскую пару (заметим, что в этой работы мы не включили в рассмотрение кулоновское отталкивание между c-электронами и в рамках сделанных выше приближений это автоматически приводит к тому, что состояние $|0,2\rangle = C_{i\uparrow}^+ C_{i\downarrow}^+ |0, 0\rangle$ имеет наименьшую энергию среди двухчастичных состояний с компенсированным спином. Однако при $V_0 \neq 0$, как это будет показано ниже, при температурах ниже T_c возникает притяжение квазичастиц в корреляционной зоне через эффективную среду, генетически связанную с локализованной группой электронов. Таким образом, Δ_0^k является безразмерным параметром, соответствующим синглетному спариванию электронов в нижней гибридизованной хаббардовской подзоне. Как видно из (6), Δ_0^k может быть определен через аномальную функцию Грина F_{OBK}:

$$\Delta_0^k = T \sum_P \sum_{\omega_n} F_{OBK}(p, \omega_n) . \qquad (7)$$

Уравнения движения для изучаемых гриновских функций составлены стандартным способом [15] и приведены в Приложении.

Решение детерминантного уравнения (П.4) при $\Delta_0^k = 0$ в зонах, расщепленных взаимодействием Андерсона, дает следующий закон дисперсии:

$$\xi_m = -\mu - \frac{\Delta}{2} - \frac{1}{2}\left[\cos^2\alpha\,(n_0 + n_b) + (R_D^K)^2(n_d + n_k)\right] t_p +$$

$$+ (-1)^m\left(\frac{1}{2}\right)\left\{\left[\left[\cos^2\alpha\,(n_0 + n_b) + (R_D^K)^2(n_d + n_k)\right] t_p + \Delta_1\right]^2 + 4\cos^2\alpha\,(R_D^K)^2(n_d + n_k)(n_0 + n_b)t_p^2\right\}^{1/2} ,$$

где $m = \pm 1$; $\Delta = -(E_K + 2\mu)$; $\Delta_1 = \Delta + E - [E^2 + 4V_0^2]^{1/2}$; R_D^K и населенности n_d, n_k, n_0, n_b определены в Приложении. Обратим внимание на наличие двух корреляционных энергий Δ_1 и Δ в формуле для ξ_m, в отличие от одной энергии при двухчастичном взаимодействии Кондо [7]. Заметим, что при $4V_0^2 << E^2$ корреляционные энергии Δ_1 и Δ практически совпадают и результаты работы [7], как соответствующие предельному случаю, могут быть получены из наших расчетов.

Знание функции Грина $G_{BK}(p, \omega_n)$ и концентрации электронов, заполняющих бездисперсные ло-

кализованные состояния, с использованием условия полноты для чисел заполнения (П.5) позволит определить химический потенциал μ при $\Delta_0^k = 0$. При нахождении μ, во-первых, будем считать, что плотность состояний в дисперсной зоне имеет прямоугольный вид [7–9]:

$$\rho(\varepsilon) = (1/2W)\,\theta\left(W^2 - \varepsilon^2\right),$$

где $2W$ — ширина коллективизированной зоны. Во-вторых, следуя случаю, рассмотренному в работе [7], когда $|E| > W$; $E > 0$ и n_b, $n_d \ll 1$, будем считать, что заселенности n_0 и n_k удовлетворяют условиям

$$n_0 = 1 - n/2\,;\quad n_k = n/2\,.$$

Проводя аналогичные [7] расчеты при перечисленных выше условиях, для химического потенциала получаем

$$\mu = -\frac{\Delta}{2} - \frac{WB_+}{2} + nW(R_D^K)^2 - \frac{P_-}{2}\,; \qquad (8)$$

$$P_\pm = \left\{B_+^2 W^2 \pm 2\Delta_1 B_- W + \Delta_1^2\right\}^{1/2};$$

$$B_\pm = \cos^2\alpha\left(1 - n/2\right) \pm (R_D^K)^2 n/2\,.$$

Из формулы (8) следует, что химический потенциал является чувствительной функцией параметров U, I, J, E и V_0 и связан с ними через коэффициенты $\cos\alpha$ и R_D^K, преобразующие волновые функции затравочного гамильтониана.

3. Температура сверхпроводящего перехода

Для определения температуры сверхпроводящего перехода T_c из уравнения (7) необходимо найти аномальную функцию Грина $F_{OBK}(p, \omega_n)$ с помощью (П.4). Учитывая, что достаточно определить линеаризованный по параметру Δ_0^k вид функции $F_{OBK}(p, \omega_n)$, главный определитель в (П.4) вычислим при $\Delta_0^k = 0$ и для аномальной функции запишем

$$F_{OBK}(p, \omega_n) = t_p \Delta_0^k (R_D^K)^2\, n/2(i\omega_n - E_D) \times$$

$$\times\,(i\omega_n - E_D + E_K - B_- t_p)/\Omega_0\,;$$

$$\Omega_0 = \left(\zeta_+^2 + \omega_n^2\right)\left(\zeta_-^2 + \omega_n^2\right); \qquad (9)$$

$$\zeta_\pm = \zeta_\pm(t_p) = -\mu - \frac{\Delta}{2} - \frac{t_p B_+}{2} \pm$$

$$\pm\,\frac{1}{2}\left\{B_+^2 t_p^2 + 2\Delta_1 B_- t_p + \Delta_1^2\right\}^{1/2};$$

μ, $B_\pm$ определены в (8).

Из соотношений (7) и (9) для T_c получаем

$$1 = \frac{n}{32W}(R_D^K)^2\left(\Delta_1 - \Delta - 2\mu\right) \times$$

$$\times \int_{-W}^{+W} \frac{F(t)\ \mathrm{th}\ [\zeta_-(t)/2T_c]\,dt}{\{B_+^2 t^2 + 2\Delta_1 B_- t + \Delta_1^2\}\,\zeta_-(t)}\,, \qquad (10)$$

$$F(t) = t\left(2\mu + \Delta_1 + \Delta + 2B_- t\right),$$

$\zeta_-(t)$ определено в выражении (9).

Несмотря на внешнюю компактность формулы (10), нам не удалось получить достаточно точно соответствующее действительности аналитическое выражение для T_c. Поэтому мы провели компьютерную обработку полученного результата исходя из (10). Вместе с тем в некоторых предельных случаях можно получить приближенные формулы для анализа физического смысла и определения области применимости полученных соотношений. Так, если при вычислении интеграла (10) считать, что основной вклад дают значения $\zeta_-(t)$ вблизи нуля ($\zeta_-(t) \approx 0$), то из уравнения $\zeta_-(t_0) = 0$ можно определить t_0 и при $-W < t_0 < W$ привести выражение для T_c к стандартному виду:

$$1 = \frac{1}{2W} A(t_0, n) \int_{\zeta_-(-W)}^{\zeta_-(W)} \frac{\mathrm{th}\ [\zeta_-/2T_c]\,d\zeta_-}{\zeta_-}\,; \qquad (11)$$

$$A(t_0, n) = (n/8)(R_D^K)^2\left(\Delta_1 - \Delta - 2\mu\right) F(t_0)\Phi(n, t_0)\,;$$

$$\Phi(n, t_0) =$$

$$= \frac{2\mu + \Delta + B_+ t_0}{[\Delta_1 B_- - B_+(2\mu + \Delta)]\,[B_+^2 t_0^2 + 2\Delta_1 B_- t_0 + \Delta_1^2]}\,;$$

$$t_0 = \frac{(2\mu + \Delta)^2 - \Delta_1^2}{2[\Delta_1 B_- - B_+(2\mu + \Delta)]}\,.$$

Здесь $A(t_0, n)$ играет роль амплитуды рассеяния и, следовательно, притяжение между квазичастицами в корреляционной зоне возникает при выполнении условий

$$\begin{cases} A(t_0, n) > 0, \\ -W < t_0 < W. \end{cases} \qquad (12)$$

Формулу (12) можно использовать для определения концентраций $n_1 < n < n_2$, при которых $T_c \neq 0$. Так, для верхнего значения критической концентрации n_2 оценочные выражения имеют вид

$$n_2 \sim \frac{|\Delta_1|/W}{(R_D^K)^2 + \cos^2\alpha} \quad \text{при } |\Delta_1| \ll W,$$

$$n_2 \sim \frac{(|\Delta_1|/W)^2 + \cos^2\alpha(|\Delta_1|/W)}{\zeta} \quad \text{при } |\Delta_1| \cong W,$$

$$\zeta = \left[(R_D^K)^2 + \cos^2\alpha\right]\cos^2\alpha + \left[3(R_D^K)^2 + \cos^2\alpha\right]\frac{|\Delta_1|}{W}.$$

В логарифмическом приближении из (11) можно найти

$$\frac{T_c}{2W} = Y(n)\exp\left(\frac{-2W}{A(t_0, n)}\right), \qquad (13)$$

$$Y(n) = (1/4)\left\{(R_D^K)^2 n\left(B_- + \frac{P_-}{2} - \frac{P_+}{2}\right)\right\}^{1/2};$$

P_+ определено в (8).

4. Обсуждение результатов

Формула (13) имеет вид, характерный для теории БКШ. Обращает на себя внимание тот факт, что амплитуда $A(t_0, n)$, входящая в экспоненту, и предэкспоненциальный множитель прямо пропорционально зависят от величины R_D^K (см. (П.3)), определяющей, согласно (П.2), эффективность перехода между двухчастичным состоянием Ψ_K и одночастичными состояниями Ψ_B и Ψ_D. Зависимость R_D^K от внутриатомных энергий I, U, J, E, согласно (П.3), является кривой с максимумом, что и переносится на зависимость T_c от этих же величин (см. рис. 1–3).

Громоздкость формулы (10), как уже отмечалось, не позволяет рассмотреть полученные для T_c результаты исходя из аналитических выражений. Формула же (13) имеет весьма приближенный характер. Поэтому для облегчения анализа зависимости T_c от параметров задачи мы провели подроб-

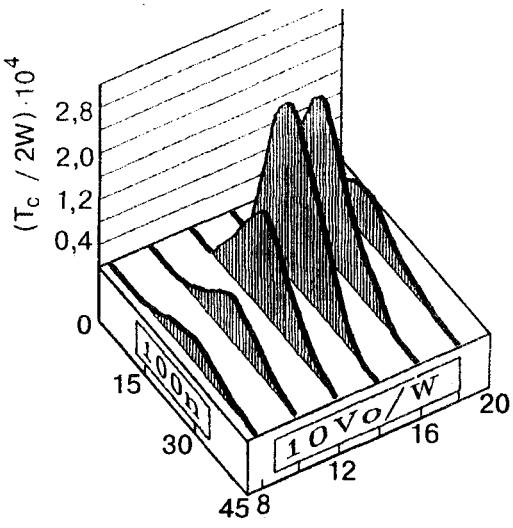

Рис. 1. Зависимость функции $T_c/2W$ от концентрации электронов n и отношения энергий V_0/W при значениях параметров $I/W = 8$; $U/W = 4$; $J/W = 2$; $E/W = 3{,}2$.

ные численные расчеты по формуле (10) и, используя трехмерную графику, представили полученные результаты на рис. 1–3. Так как новым шагом, сделанным в этой работе, было введение в невозмущенный гамильтониан модели Хаббарда оператора Андерсона, то вдоль одной из осей на всех рисунках мы отложили величину V_0/W, определяющую как эффективность перемешивания локализованных и коллективизированных электронов, так и величину корреляционных энергий Δ и Δ_1. Приведенная на рис. 1 концентрационная зависимость $T_c/2W$ имеет, как это и ожидалось, колоколообразный вид с двумя критическими концентрациями n_1 и n_2 ($T_c \neq 0$ при $n_1 < n < n_2$). Укажем на две особенности в концентрационной зависимости T_c. Во-первых, положение максимума функции $T_c/2W$ (в дальнейшем максимальное значение $T_c/2W$, не указывая величину концентрации, которой это значение соответствует, будем обозначать как $y = \max(T_c/2W)$), следующее из рис. 1, соответствует более низким концентрациям n, чем, например, в работах [17,18]. Такое поведение функции $T_c/2W$ в зависимости от n обусловлено одночастичным характером андерсоновского слагаемого, проявляющегося в T_c при более низких концентрациях электронов, чем, например, двухчастичное взаимодействие Кондо [6]. Во-вторых, в согласии с предыдущим выводом и с результатом, полученным в работе [9], увеличение энергии V_0 смещает график $T_c(n)$ в область низких

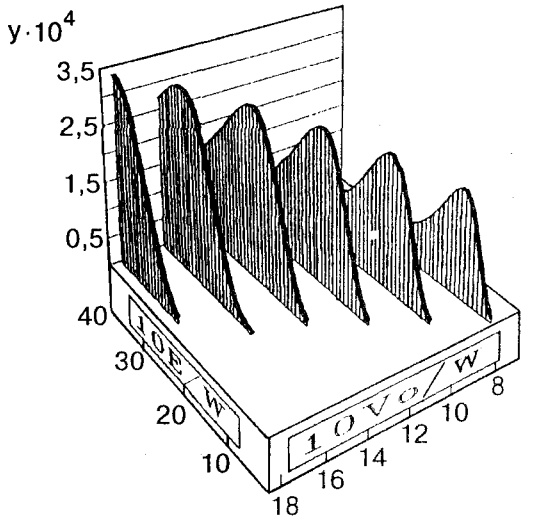

Рис. 2. Зависимость функции $y = \max (T_c/2W)$ от отношения энергий V_0/W и E/W при значениях параметров $I/W = 4$; $U/W = 3{,}3$; $J/W = 2$.

концентраций. Оценки зависимости $T_c(n)$, выполненные при значениях параметров $W \sim 0{,}2$ эВ; $I \sim 10$ эВ; $V_0^2/(I + U) \sim 0{,}5$ эВ; $E > W$ (что характерно для ряда органических сверхпроводников — солей фталоцианинов и тетрапорфининов переходных металлов Co, Ni, Cu [19–22]) указали, во-первых, на очень узкую область концентраций n, при которых возможна сверхпроводимость ($n_2 - n_1 \leq 0{,}2$), и, во-вторых, на достаточно низкую величину $T_c \leq$ ≤ 10 K. Эти результаты в принципе соответствуют реальной ситуации, связанной со сверхпроводящими свойствами многих органических сверхпроводников. Оценки T_c для соединений с более широкими зонами проводимости $W \sim 1$ эВ (что может иметь место в иттриевых и лантановых ВТСП) не дали результатов, количественно согласующихся с экспериментом. Анализ немонотонной зависимости $T_c(V_0)$, основанный на результатах, приведенных на всех трех рисунках, указывает на то, что увеличение V_0 приводит вначале к увеличению T_c, а затем к ее снижению. Похожее поведение T_c имеет место и при ее зависимости от энергии локализованных электронов E (см. рис. 2). При этом характерным в зависимости $T_c(E, V_0)$ является то, что при увеличении V_0 максимум T_c смещается в область более высоких значений E. Из анализа результатов следует, что сверхпроводящий переход, обусловленный механизмом рассматриваемой модели, имеет место в достаточно широком диапазоне изменений энергии внутриатомных корреляций: I, U, J. Знание энергетической зависимости амплитуды рассеяния может оказаться полезным для синтеза органических соединений с узкими разрешенными зонами, способными переходить в сверхпроводящее состояние. Конечно, пренебрежение энергетической зависимостью амплитуды рассеяния сильно упрощает задачу, как, например, при записи гамильтониана в рамках t–J-модели, где межузельное взаимодействие аппроксимируется интегралом $J \sim V^2/U$ (U — энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле; V — параметр, характеризующий эффективность взаимодействия локализованных и коллективизированных электронов). Такие же энергетически независимые параметры при записи двухчастичных операторов в гамильтониане использовали и при построении теории сверхпроводимости локальных пар [23], и при записи четырехфермионного взаимодействия Кондо в работе [7]. Эти приближения естественны, поскольку с такой же проблемой встретились Бардин, Купер и Шриффер [16], анализируя эффективный гамильтониан электрон-электронного взаимодействия через фононы. Мы же здесь попытались сохранить энергетическую зависимость амплитуды рассеяния и по этой причине ввели в двухорбитальную модель Хаббарда взаимодействие Андерсона, способное сформировать сверхпроводящее состояние, согласно [8,9], в гибридизованных электронных зонах. Андерсоновское взаимодействие, как это и ожидалось, привело к изменениям одночастичных состояний точ-

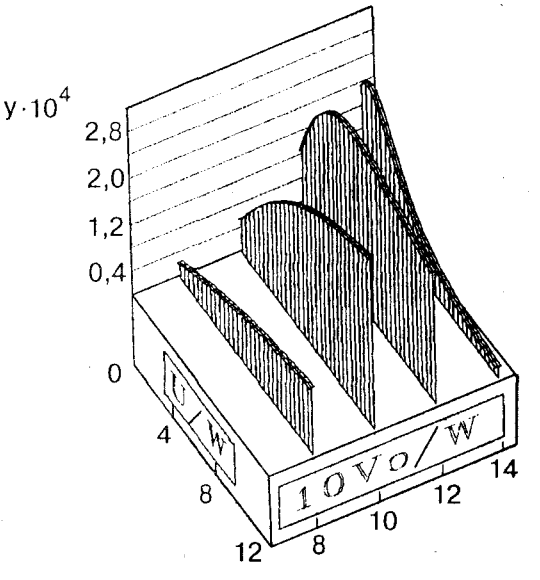

Рис. 3. Зависимость функции $y = \max (T_c/2W)$ от отношения энергий V_0/W и U/W при значениях параметров $I/W = 8$; $E/W = 2{,}24$; $J/W = 2$.

но диагонализуемой части гамильтониана и при включении межузельного перескокового слагаемого создало корреляционную щель в дисперсном спектре квазичастичных возбуждений, имеющую более выраженную зависимость, в отличие от результатов работы [7], от энергии E локализованных электронов (при $4V_0^2 << E^2$, когда зависимость T_c от E становится несущественной, наши результаты практически совпадают с результатами [7]) и кулоновского взаимодействия U электронов разных орбиталей на одном узле.

Заключение

Перечислим наиболее существенные особенности настоящей работы и некоторые отличия от результатов предыдущих работ, учитывающих влияние андерсоновского взаимодействия на T_c или полученных в рамках двухорбитальной модели Хаббарда. Во-первых, здесь оператор андерсоновского взаимодействия включен в невозмущенный гамильтониан H_{0i}, для которого был найден точный энергетический спектр и правильные волновые функции, в то время как, например, в работах [8,9] энергетический спектр определялся через введение бозон-спинорного представления для операторов локализованных электронов и затравочной зоны коллективизированных электронов в основном гамильтониане. Во-вторых, включение андерсоновского взаимодействия в невозмущенный гамильтониан позволило нам учесть влияние на T_c межорбитального кулоновского взаимодействия U, наряду с оператором Андерсона также осуществляющего связь между локализованными и коллективизированными электронами (см. рис. 3). Такая зависимость, например, не может быть непосредственно получена из формул работы [7]. При этом некоторые результаты работы [7], по-видимому, могут быть воспроизведены из настоящих расчетов после преобразований Шриффера—Вольфа и выделения оператора Кондо с параметром взаимодействия $K \sim V_0^2/(U + |E|)$. Между тем такие преобразования возможны при $V_0 << (U + |E|)$, в то время как в этой работе выполнение такого условия не требуется. Более того, если выполняется условие $I, J >> E, W$, то настоящие расчеты остаются справедливыми и при $U = 0$. В-третьих, одночастичное андерсоновское перемешивание меняет энергию одночастичных состояний, и через две корреляционные энергии Δ и Δ_1 (что также является отличительной особенностью настоящих результатов) делает зависимость T_c от энергии локализованных электронов E сильно выраженной (см. рис. 2). Наконец, численные оценки величины и зависимостей T_c от значений энергетических параметров, полученные из экспериментальных исследований солей фталоцианинов и тетрапорфининов переходных металлов Co, Ni, Cu, указывают на необходимость более детальной разработки и применения настоящей модели для органических сверхпроводников.

Один из авторов (А. А. К.) благодарен Б. И. Кочелаеву за очень полезное обсуждение и ценные советы в процессе работы.

Работа частично поддерживается Государственным комитетом России по высшему образованию.

Приложение

1. Волновые функции двухчастичных состояний K, L, M находятся стандартным образом после нахождения корней кубического уравнения (3). Заметим лишь, что для ортогонализации собственных функций в новом базисе мы использовали углы Эйлера [24]:

$$\begin{pmatrix}\Psi_L\\ \Psi_M\\ \Psi_K\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|S\rangle\\ |2,0\rangle\\ |0,2\rangle\end{pmatrix} \qquad (\text{П}.1)$$

$$a_{11} = \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma;$$

$$a_{12} = -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma + \sin\alpha\cos\gamma;$$

$$a_{13} = \cos\alpha\sin\beta;$$

$$a_{21} = \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma;$$

$$a_{22} = -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma;$$

$$a_{23} = \sin\alpha\sin\beta;\ a_{33} = \cos\beta;$$

$$a_{31} = -\sin\beta\cos\gamma;\ a_{32} = \sin\beta\sin\gamma;$$

$$|S\rangle = 2^{-1/2}\{|+,-\rangle - |-,+\rangle\};$$

$$|2,0\rangle = a_{i\uparrow}^{+}a_{i\downarrow}^{+}|0,0\rangle;\ |0,2\rangle = C_{i\uparrow}^{+}C_{i\downarrow}^{+}|0,0\rangle;$$

$$\cos^2\beta = 1 - C_1^2 - C_2^2;$$

$$C_1^2 = \frac{2V_0^2}{(1{,}5J + I + U + E - E_K - Y_0)^2 + 2V_0^2(1 + Y_0)};$$

$$C_2 = Y_0^{1/2} C_1;\ Y_0 = \frac{2V_0^2}{(I + 2E - E_K)^2};$$

$$\cos\gamma = Y_0^{1/2}\,\mathrm{ctg}\,\beta;$$

2. Определяя обратную матрицу $\{a_{ij}\}^{-1}$ (матрица $\{a_{ij}\}$ записана в (П.1)) и используя соотношения для функций $\Psi_{B,D}$, выразим полевые операторы C_{is}^+ через операторы Хаббарда:

$$C_{i\uparrow}^+ = \left(X_B^0 + X_{++}^A + 2^{-1/2}X_T^C\right)\cos\alpha + \left(X_A^0 - X_{++}^B - 2^{-1/2}X_T^D\right)\sin\alpha + R_c^L X_L^C + R_D^L X_L^D + R_C^M X_M^C + R_D^M X_M^D + R_C^K X_K^C + R_D^K X_K^D = g_{i\uparrow}^*(X); \quad (П.2)$$

$$C_{i\downarrow}^+ = \left(X_D^0 + X_{--}^C + 2^{-1/2}X_T^A\right)\cos\alpha + \left(X_C^0 - X_{--}^D - 2^{-1/2}X_T^B\right)\sin\alpha + R_A^L X_L^A + R_B^L X_L^B + R_A^M X_M^A + R_B^M X_M^B + R_A^K X_K^A + R_B^K X_K^B = g_{i\downarrow}^*(X);$$

$$R_C^L = R_A^L = -\frac{1}{\sqrt{2}}\cos^2\alpha\cos\beta\cos\gamma + \sin\alpha\sin\gamma;$$

$$R_D^L = R_B^L = -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos^2\alpha\sin\beta; \quad (П.3)$$

$$R_C^M = R_A^M = -\frac{a_{21}}{\sqrt{2}}\cos\alpha + \sin^2\alpha\sin\beta;$$

$$R_D^M = R_B^M = -\frac{a_{21}}{\sqrt{2}}\sin\alpha + \sin\alpha\sin\beta\cos\alpha;$$

$$R_C^K = R_A^K = \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\alpha\sin\beta\cos\gamma + \sin\alpha\cos\beta;$$

$$R_D^K = R_B^K = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\alpha\sin\beta\cos\gamma + \cos\alpha\cos\beta.$$

3. После составления уравнений движения для функций (6) с использованием гамильтониана в виде (3), (4) для гриновских функций в импульсно-частотном представлении получаем

$$\begin{pmatrix} n_b + n_k \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{BK}(p,\omega_n) \\ R_{DOBK}(p,\omega_n) \\ F_{OBK}(p,\omega_n) \\ F_{DBK}(p,\omega_n) \end{pmatrix}, \quad (П.4)$$

$$b_{11} = i\omega_n + E_B - E_K + (R_D^K)^2(n_b + n_k)t_p;$$

$$b_{22} = i\omega_n - E_D + (n_0 + n_d)t_p\cos^2\alpha;$$

$$b_{33} = i\omega_n + E_B - (n_0 + n_b)t_p\cos^2\alpha;$$

$$b_{44} = i\omega_n - E_D + E_K - (R_D^K)^2(n_d + n_k)t_p;$$

$$b_{12} = -R_D^K(n_0 + n_d)t_p\cos\alpha;$$

$$b_{21} = -R_D^K(n_0 + n_d)t_p\cos\alpha;$$

$$b_{42} = b_{13} = -\Delta_0^k t_p\cos^2\alpha;$$

$$b_{24} = b_{31} = -(R_D^K)^2\Delta_0^k t_p;$$

$$b_{32} = -b_{23} = b_{14} = -b_{41} = R_D^K\Delta_0^k t_p\cos\alpha;$$

$$b_{34} = -R_D^K(n_b + n_0)t_p\cos\alpha;$$

$$b_{43} = -R_D^K(n_d + n_k)t_p\cos\alpha;$$

n_b, n_0, n_d и n_k — заселенности рассматриваемых энергетических состояний, удовлетворяющие условию

$$n_b + n_0 + n_d + n_k = 1 ; \qquad (П.5)$$

$\omega_n = (2n + 1)\pi T$; T — абсолютная температура; $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$; t_p — импульсное представление интеграла переноса t_{ij}.

1. Р. О. Зайцев, В. А. Иванов, *ФТТ* **29**, 2554 (1987).
2. Ю. А. Изюмов, *УФН* **161**, 1 (1991).
3. J. Yu and A. F. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1035 (1987).
4. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Наука, Москва (1994).
5. А. В. Ведяев, В. А. Иванов, В. Е. Шилов, *ТМФ* **64**, 163 (1985).
6. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **A276**, 238 (1963).
7. П. Б. Зюбин, В. А. Иванов, Е. А. Уголкова, *ТМФ* **101**, 304 (1994).
8. D. M. Newns, P. Pattnaik, M. Rasolt, and D. A. Papaconstantopoulos, *Physica* **C153–155**, 1287 (1988).
9. А. А. Косов, *ФНТ* **20**, 785 (1994).
10. Ю. А. Изюмов, *УФН* **165**, 403 (1995).
11. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987).
12. J. Martinsen, S. M. Palmer, J. Tanaka, R. S. Greene, and B. M. Hoffman, *Phys. Rev.* **B30**, 6269 (1984).
13. M. J. Ogawa, B. M. Hoffman, S. Lee, M. Yudkowsky, and W. P. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1177 (1986).
14. N. M. Plakida, V. Yu Yushankhai, and I. V. Stasyuk, *Physica* **C160**, 80 (1989).
15. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Наука, Москва (1962).
16. Дж. Шриффер, *Сверхпроводимость*, Наука, Москва (1970).
17. J. E. Hirsh, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1317 (1985).
18. J. R. Schrieffer, X. G. Wen, and S. C. Zhang, *Phys. Rev.* **B39**, 11663 (1989).
19. J. Martinsen, S. M. Palmer, J. Tanaka, R. S. Greene, and B. M. Hoffman, *Phys. Rev.* **B30**, 6269 (1984).
20. M. J. Ogawa, B. M. Hoffman, S. Lee, M. Yudkowsky, and W. P. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1177 (1986).
21. K. Lion, T. P. Newcomb, M. D. Heady, J. A. Thompson, W. P. Heuer, B. M. Musselman, G. S. Jackobson, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **31**, 4517 (1992).
22. J. Martinsen, J. L. Stanton, R. S. Greene, J. Tanaka, B. M. Hoffman, and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 6915 (1985).
23. T. M. Rice, *Z. Phys.* **B67**, 141 (1987).
24. Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике*, Наука, Москва (1973).

Investigation of superconducting transition using the Anderson-Hubbard model

A. A. Kosov and V. E. Shilov

Within the two-orbital Hubbard model, the formulas are derived for a spectrum of fermion excitations in the energy bands hybridized by the Anderson interaction. Using the Hubbards operators diagonalizing the one-node part of Hamiltonian made it possible to take into account the internodal hopping term by means of Green's temperature functions when studying the superconducting properties of the model. Based on consideration of the low-lying part of the energy spectrum, a formula has been obtained for the superconducting transition temperature T_c resulting from the paired quasiparticles in one of the correlated bands. The dependence of T_c upon the electron concentration and energy parameters defining intratomic correlations is studied. A conclusion has been made regarding applicability of the model considered to describe organic superconductors.