

# ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

УДК 539.192

Жикол Олег Анатолійович *Жикол*

## **Квантовохімічне моделювання сильнокорельованих багатоелектронних систем**

Спеціальність 02.00.04 — фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Харків - 1997



00751407 (O)

Дисертація є рукописом

Роботу виконано у відділі теоретичної хімії Науково-дослідного інституту хімії при Харківському державному університеті

**НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:** доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник НДІ хімії при Харківському державному університеті  
**Черановський Володислав Олегович**

**ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:** доктор фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри теоретичної фізики Харківського державного університету  
**Гвоздиків Володимир Михайлович**

кандидат хімічних наук, ст. науковий співробітник, завідувачий лабораторією рентгеноструктурного аналізу Інституту монокристалів НАН України (м.Харків)  
**Шишкін Олег Валерійович**

**ПРОВІДНА УСТАНОВА:** Інститут теоретичної фізики НАН України, відділ квантової механіки молекул, м.Київ

Захист дисертації відбудеться "26 грудня" 1997 р. о "16" годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського державного університету (310077, м.Харків, пл.Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету

Автореферат розіслано "13 листопада" 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

Слета Л.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена двома причинами. По-перше, за відкриттям високотемпературних надпровідних матеріалів на основі керамік послідував бурний розвиток теорії та пошук нових, нефононних механізмів надпровідності. В зв'язку з цим до поля зору класичної квантової хімії потрапили розрахункові моделі, більш звичні для фізики, такі, як модель Хабарда та її різноманітні модифікації. По-друге, було з'ясовано, що такі ж самі моделі можуть бути успішно застосовані й для опису нових класів сполук: органічних феромагнетиків, органічних та металоорганічних напівпровідників — речовин, опанування якими відкриє великі технологічні перспективи. Але таке опанування, не кажучи вже про цілеспрямований пошук або синтез подібних матеріалів, навряд чи можливе без розуміння їх природи.

Ця робота є складовою частиною планових досліджень, що проводяться у відділі теоретичної хімії НДІ хімії при ХДУ, і виконана в рамках теми "Інформаційна система з властивостей органічних люмінофорів та лазерних барвників", № держреєстрації 0194U021414.

Мета роботи полягала у виявленні нових закономірних зв'язків між будовою, електронними та магнітними властивостями кількох речовин шляхом дослідження електронної будови одновимірних сильнокорельованих систем подібної топології в рамках різних методів. Серед об'єктів дослідження — поліалільний ланцюг, що моделює найпростіший органічний феромагнетик, аніон-дефіцитні перовскіти та металоорганічний феромагнетик.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній уперше:

— отримано ефективні спінові гамільтоніани для граничних випадків слабого та сильного акцепторного допування решіткової моделі Кондо. Показано впорядкування нижніх електронних рівнів за спіном для системи з довільною кількістю електронів провідності та нескінченним відштовхуванням. Показано також, що при слабкому електронному відштовхуванні донорне допування руйнує основний насичений феромагнітний стан;

— в рамках моделі Емері отримано ефективні спінові гамільтоніани для кількох одновимірних систем "мідь-кисень". Виконано розрахунки малих кла-

стерів, які дозволяють припустити локалізацію немагнітного полярона, що утворюється, в нескінченній системі;

— за допомогою методу точної діагоналізації вивчено нижню частину електронного спектру поліалільного ланцюга в моделі гейзенбергівського спінового гамільтоніану. Показано впорядкування рівнів за спіном. Виявлено немонотонну зміну щільності для зменшуваних спінів збуджень у випадку слабкої взаємодії з хвостовими атомами.

Наукове та практичне значення роботи. Висновок про руйнування феромагнетизму донорними домішками в решітковій моделі Кондо може слугувати прямою вказівкою синтетикам на вимоги до чистоти вихідних речовин. Ефективні спінові гамільтоніани, що їх отримано в роботі, є точними і, можливо, розвиток математичних методів дозволить у майбутньому аналітично дослідити їх спектр. Це наблизить нас до розуміння природи носіїв заряду в кераміках, які демонструють високотемпературну надпровідність, та подібних до них структурах. Дані числових розрахунків можуть слугувати опорними точками для перевірки коректності нових моделей сильнокорельованих систем електронів.

До захисту виносяться такі основні положення та результати:

- 1) ефективні спінові гамільтоніани, що їх отримано в роботі;
- 2) висновок про те, що поліалільний ланцюг проявляє феромагнітні властивості на молекулярному рівні при нульовій температурі;
- 3) висновок про немонотонність зміни щільності в спектрі збуджень, зменшуваних спінів, зі зростанням довжини анізотропного поліалільного ланцюга, що вказує на небезпечність екстраполяції даних, отриманих розрахунками малих кластерів подібних систем;
- 4) висновок про немагнітний характер спінового полярона у досліджених в рамках моделі Емері структурах та його ймовірну локалізацію;
- 5) висновок про те, що акцепторне допування не впливає на феромагнітний характер основного стану модифікованої решіткової моделі Кондо, тоді як донорне при деяких значеннях параметрів моделі руйнує насичений феромагнетизм.

Публікації та апробація роботи. Основні результати роботи опубліковано в 4 статтях, а також частково викладено на трьох конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі Вступу, 4-х основних розділів та розділу “Висновки”. Загальний обсяг роботи складає 118 сторінок, включаючи 38 таблиць, 4 малюнки та список літератури зі 107 джерел.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### Моделі сильно корельованих електронів у квантовій хімії

Перший розділ носить характер літературного огляду. В ньому розглянуто основні математичні моделі, що їх використовують в теорії сильно корельованих систем, та деякі прийоми роботи з ними.

### Спінова структура низьколежачих збуджених станів модельного органічного феромагнетика — поліалільного ланцюга

В рамках моделі гейзенберзького спінового гамільтониану (ГСТ):

$$H = \sum J_{ij} \cdot \left( \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (1)$$

де  $\mathbf{S}_i$  — одноелектронний векторний оператор спіну,  $J_{ij}$  — аналог обмінного інтегралу, вивчається поліалільний ланцюг — неklasична структура, яка моделює нещодавно відкриті реальні сполуки, такі як полі-БІПО або *meta*-поліанілін. Згідно з відомими теоретичними передбаченнями, її основний стан має характеризуватись спіном, пропорційним до загальної кількості електронів, а найнижчі електронні збудження — бути безщільними. Раніше були також отримані оцінки для енергії основного стану нескінченної системи, залежності щільності від числа центрів, спінових густин. Залишалось, однак, відкритим важливе для магнітних властивостей системи питання про класифікацію збуджень за спіном.

Результати прямих числових розрахунків нижньої частини спектру малих кластерів ланцюга, правильність яких підтверджувалась збігом розрахункових даних як у методі унітарної групи, так і в базисі функцій, побудованих із трицентрових спінових геміналей, демонструють таке впорядкування рівнів за

спіном:  $E(S+1) > E(S)$  при  $S \geq S_0$  (що відповідає теоремі Ліба),  $E(S-1) > E(S)$  при  $S \leq S_0$  (що є новим результатом), див. таблицю 1. З трьох типів збуджень (збільшуючих, зберігаючих та зменшуючих загальний spin) перші два відділені щільною, а останній є для нескінченного ланцюга безщільним. Оскільки збудження, зберігаючі spin, відділені щільною від основного стану, поліалільний ланцюг стійкий до різноманітних перекинутих геометрії, пов'язаних зі spin-пайерлсівським переходом. Отримано також екстраполяційну оцінку для енергії основного стану системи  $E_0$  в залежності від числа трицентрових фрагментів  $L$ :

$$E_0(S_0) = -1.9495 \cdot L + 0.4617. \quad (2)$$

Таблиця 1.

Класифікація за спіном найнижчих енергетичних станів ізотропного поліалільного ланцюга

Спін	L, трицентрових фрагментів				
	2	3	4	5	6
$S_0-3$	-	-	-	-	-11.06547
$S_0-2$	-	-	-7.11002	-9.13836	-11.13163
$S_0-1$	-3.14620	-5.22630	-7.23659	-9.21859	-11.18721
$S_0=L/2$	-3.43765	-5.38677	-7.33631	-9.28581	-11.23529
$S_0+1$	-2.10716	-4.09450	-6.05321	-8.00492	-9.95494
$S_0+2$	0.00000	-2.24543	-4.36475	-6.41067	-8.41691
$S_0+3$	-	0.00000	-2.29714	-4.49577	-6.61946
$S_0+4$	-	-	0.00000	-2.32163	-4.56820
$S_0+5$	-	-	-	0.00000	-2.33508
$S_0+6$	-	-	-	-	0.00000

Найбільш близьким до реальних структур є випадок анізотропного ланцюга, в якому хвостові атоми зв'язані з ланцюгом слабким зв'язком ( $\lambda = J_I/J_{II} \sim 0$  — відношення ефективних резонансних інтегралів ГСТ). Відповідно до оцінок теорії збуджень у першому порядку по  $\lambda$ , збудження, збільшуючі spin, відділені

щільною  $\sim \lambda$ , тоді як збудження двох інших типів є безщільними. Ці оцінки узгоджуються з результатами числових розрахунків, прикладом результатів яких є таблиця 2, де наведено енергії двох найнижчих електронних рівнів із заданим спіном. Внаслідок виявленого впорядкування рівнів за спіном достатньо дослідити лише збудження зі спіном  $S=S_0, S_0 \pm 1$ .

Таблиця 2.

Нижня частина спектру кластера анізотропного поліалільного ланцюга при

$$\lambda=0.4$$

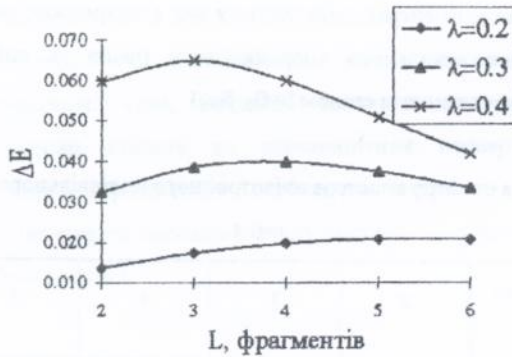
L, трицентрових фрагментів		2	3	4	5	6
$S=S_0$	$E_0$	-2.66069	-4.20997	-5.76830	-7.32983	-8.89243
	$E_1$	-2.04583	-3.68189	-5.27418	-6.85085	-8.42040
$S=S_0-1$	$E_0$	-2.60089	-4.14498	-5.70846	-7.27899	-8.85047
	$E_1$	-2.12973	-4.11315	-5.67233	-7.23986	-8.80981
$S=S_0+1$	$E_0$	-1.82825	-3.50049	-5.11467	-6.70317	-8.27923
	$E_1$	-1.13589	-2.94654	-4.67165	-6.34278	-7.98062

Таке велике значення  $\lambda$  обрано для прикладу тому, що в дослідженій системі виявлено немонотонність зміни щільності в спектрі збуджень, зменшуючих загальний спін, з розміром кластеру. Найбільш сильно вона проявляється для малих значень  $\lambda$ . Поведінку щільності при кількох значеннях  $\lambda$  ілюструє мал.1.

Спираючись також на дані розрахунків лінійного спінового ланцюга, за допомогою теорії збурень можна передбачити найменший розмір кластеру, починаючи з якого екстраполяція стає коректною. Такий кластер має містити не менш ніж  $L^*$  трицентрових фрагментів, де

$$L^* \approx 11.6/\lambda \quad (3)$$

Так, для  $\lambda=0.1$  найменший кластер містить понад 350 електронів, що далеко виходить за межі можливостей сучасної обчислювальної техніки. Цей факт говорить про те, що для подібних систем екстраполяційні оцінки треба перевіряти та підтверджувати іншими методами.



Мал.1. Залежність щілини в спектрі зменшуючих спин збуджень від розміру системи

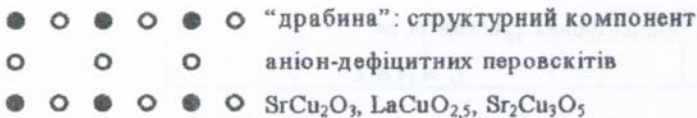
Отже, нижня частина спектру поліалільного ланцюга подібна до спектру лінійного спінового ланцюга з феромагнітним обміном. Тому поліалільний спіновий ланцюг характеризується при низьких температурах феромагнітними властивостями на молекулярному рівні.

#### Електронна будова перовскітових решіток в рамках моделі Емері

У рамках моделі Емері з нескінченним відштовхуванням на мідних центрах у роботі вивчаються дві структури:



(4)



Перша являє собою найпростішу систему, що побудована з елементарних комірок площини  $\text{CuO}_2$ , друга ж моделює так звані аніон-дефіцитні перовскіти. Атоми кисню, які знаходяться за межами “драбини” та доповнюють коорди-

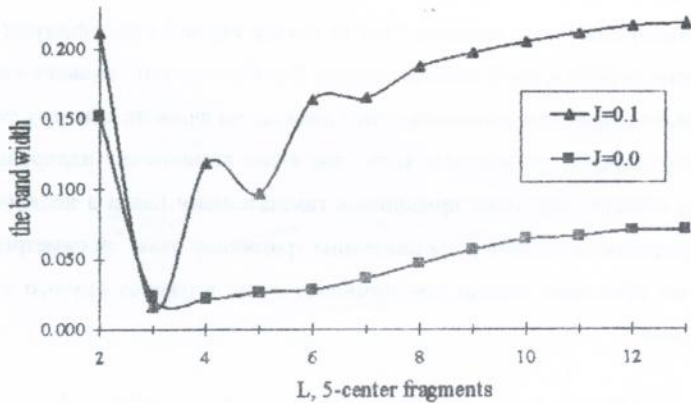
наційне число міді до 4, відкинута. Підставою для цього став той факт, що відомий спектр лінійного ланцюга  $\text{CuO}$  та спектр першої з досліджених структур повністю подібні в своїй нижній частині. В роботі вивчено випадок слабого акцепторного допування (наявність однієї додаткової дірки на кластер), тому що саме з акцепторним допуванням часто пов'язано виникнення надпровідності. Для цього випадку виконано приведення гамільтоніану Емері з нескінченним відштовхуванням за спіном та, за циклічних граничних умов, за симетрією. Отримано такі ефективні спінові гамільтоніани, точні в рамках другого порядку теорії збурень:

$$H = \begin{pmatrix} P_{L,L+1} + P_{L,L+1} + e^{ik}Q_{L,L+1} + e^{-ik}Q_{L,L+1}^+ & P_{L,L+1} + e^{ik}Q_{L,L+1} \\ P_{L,L+1} + e^{-ik}Q_{L,L+1}^+ & P_{L,L+1} \end{pmatrix} \quad (5)$$

для першої структури та

$$\begin{pmatrix} P_{L-1,e} + P_{L,e} + e^{ik}Q\tilde{Q} + e^{-ik}\tilde{Q}^+Q^+ & P_{L-1,e} + e^{-ik}P_{L,e}\tilde{Q}^+Q^+ & 0 \\ P_{L-1,e} + e^{ik}P_{L,e}\tilde{Q}^+Q^+ & P_{L-1,e} + P_{2L-1,e} & P_{2L-1,e} + e^{ik}Q\tilde{Q} \\ 0 & P_{2L-1,e} + e^{ik}Q\tilde{Q}P_{2L,e} & P_{2L-1,e} + P_{2L,e} + e^{ik}Q\tilde{Q}P_{2L,e} + e^{-ik}P_{2L,e}\tilde{Q}^+Q^+ \end{pmatrix} \quad (6)$$

для другої. Тут  $P_{ij}$  — транспозиція спінових змінних з номерами  $i$  та  $j$ ,  $Q_{ij}$  — циклічна перестановка спінових змінних з номерами від  $i$  до  $j$ ,  $k$  — імпульс додаткової дірки,  $Q=Q_{1L}$ ,  $\tilde{Q}=Q_{L+1,2L}$ ; індекс “e” у (6) дорівнює  $2L+1$ ; всі терми тут і далі наведено в одиницях  $t_{pd}^2/\alpha$  параметрів гамільтоніану Емері, використано наближення  $\alpha \gg U_p$ . Розрахунки нижньої частини спектру (5), (6) малих кластерів демонструють мінімальний спін основного стану. В прийнятій термінології квазічасток це значить, що додаткова дірка, рухаючись у кисневій зоні у оточенні мідних спінів, формує немагнітний спіновий полярон. Зі збільшенням числа атомів у системі електронні рівні утворюють зону, ширину якої в деяких випадках вдається оцінити екстраполяцією. Приклад залежності “ширини зони” від розміру системи у “драбині” наведено на мал. 2. Врахування суперобміну (безпосередньої антиферромагнітної взаємодії мідних спінів з обмінним інтегралом  $J$ , див. (1)) розширює зону та посилює флуктуації на мен-



Мал. 2. Залежність “ширини зони” від розміру кластеру для двох перевернутих спинів у “драбині”

ших кластерах, роблячи очевидною залежність ширини зони від парності числа фрагментів, але згладжує криві для більших кластерів.

Зростання числа перевернутих спинів  $m$  веде до значного звуження зони. Це ілюструють дані таблиці 3, хоч для станів, близьких до основного (кількість перевернутих спинів приблизно дорівнює половині їх загальної кількості), так далеко просунутись в розрахунках не вдалося.

Таблиця 3.

Залежність “ширини зони” від розміру “драбини” з суперобміном ( $J=0.1$  в одиницях  $t_{pd}^2/\alpha$ )

m	L								
	4	5	6	7	9	11	13	15	$\infty$
1	1.73643	1.51557	1.73212	1.61786	1.66180	1.68451	1.69774	1.70610	1.73161
2	0.11829	0.09677	0.16318	0.16460	0.19675	0.21083	0.21791	0.22179	0.22600
3	0.01762	0.29463	0.23822	0.23326	?	?	?	?	?
4	0.05515	0.20177	0.10523	?	?	?	?	?	?

Наявні дані дозволяють припустити повне сплюснення зони для основного стану нескінченної системи. Отже, немагнітний спіновий полярон, який утворюється додатковою діркою, має локалізований характер, у чому й полягає причина відсутності електропровідності в аніон-дефіцитних перовскітах. В 1996 році експериментально встановлено, що ці системи є напівпровідниками.

#### Решіткова модель Кондо для металоорганічних феромагнетиків стовпкової будови

В 1992 році модифіковану решіткову модель Кондо (РМК)

$$H = t \sum_{i\sigma} \left( c_{2i-1,\sigma}^\dagger c_{2i,\sigma} + c_{2i,\sigma}^\dagger c_{2i+1,\sigma} + \text{h.c.} \right) + \alpha \sum_{i\sigma} n_{2i-1,\sigma} + J \sum_i S_{2i-1} S_i^* + U_A \sum_i n_{2i\uparrow} n_{2i\downarrow} + U_L \sum_i n_{2i-1\uparrow} n_{2i-1\downarrow} \quad (7)$$

було запропоновано для опису металоорганічних феромагнетиків типу комплексу декаметилфероцену з тетраціанетиленом. Кристали цих комплексів складаються зі слабо взаємодіючих одновимірних стопок; у стопці взаємодія електронів провідності з локалізованими спінами носить феромагнітний характер. У цій роботі проведено числові розрахунки нижньої частини спектру малих кластерів з довільною кількістю електронів провідності у випадку нескінченного відштовхування. Результати розрахунків ( $t=\alpha=1$ ,  $U_A=U_L=\infty$ ,  $J=-1$ , кластер містить 3 елементарних комірки) наведено в таблиці 4.

Таблиця 4.

Нижня частина спектру кластеру з 3 елементарних комірок у модифікованій РМК з нескінченим відштовхуванням для  $p$  електронів провідності, феромагнітний обмін

$p$	$S_{\max}$	$S_{\max-1}$	$S_{\max-2}$	$S_{\max-3}$	$S_{\max-4}$
1	-1.46554	-1.44912	-1.38625	—	—
2	-2.39269	-2.38027	-2.37022	—	—
3	-2.59966	-2.58750	-2.57398	-2.55486	—
4	-1.64269	-1.64167	-1.64089	-1.62991	—
5	0.34455	0.34455	0.34455	0.34455	0.34455

Основний стан системи, відповідно до відомих точних теорем, є повністю феромагнітним при будь-якій кількості електронів провідності. Новим результатом є впорядкування електронних рівнів за спіном:  $E(S-1) > E(S)$ , яке нагадує гейзенберзький феромагнітний ланцюг.

Аналогічні розрахунки було виконано для антиферомагнітного обміну ( $J=1$ ), який реалізується в іонних сполуках f-елементів. Спін основного стану такої моделі визначається за формулою:  $S_0 = \lfloor N-p \rfloor / 2$  (де  $N$  — число елементарних комірок в кластері,  $p$  — число електронів провідності), що узгоджується з відомими результатами. Знайдено також впорядкування рівнів за спіном:  $E(S+1) > E(S)$  при  $S > S_0$ . Доведено, що ця закономірність зберігається для будь-якого кластеру такої одновимірної системи.

У роботі вивчається також більш складний випадок довільного відштовхування. Для двох граничних типів акцепторного допування металоорганічного феромагнетика за обмеження на параметри (7) виду  $(\alpha + J/4) \gg t$  отримано ефективні спінові гамільтоніани, що є точними у другому порядку теорії збурень. Вони мають вигляд:

$$H = R_{1,2} + R_{1,3} + \tilde{Q}_N R_{1,3} \exp(ik) + R_{1,3} \tilde{Q}_N^+ \exp(-ik) \quad (8)$$

для сильного допування (1 електрон провідності) та

$$H = \sum_{i=1}^{N-1} R_{i,N+i} + \sum_{i=1}^{N-2} R_{i,N+i+1} + R_{N-1,N} - \tilde{Q}_N \tilde{Q}_{N-1} R_{1,N+1} \exp(ik) + \text{H.c.} \quad (9)$$

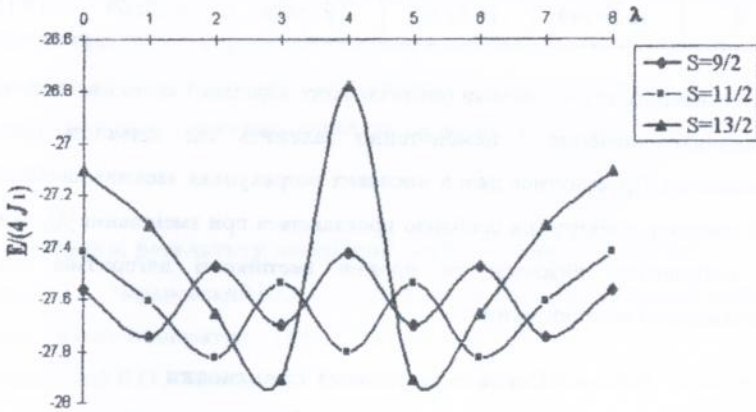
для слабкого допування ( $N-1$  електрон провідності). Тут

$$R_{i,j} = 4J_1 S_i S_j + J_2; \quad J_1 = \frac{4J^2}{(4\alpha + J)(4\alpha - 3J)}, \quad J_2 = J_1 (1/2 - \alpha/J) \quad (10)$$

Гамільтоніани (8), (9) лишаються справедливими для довільної сили електронного відштовхування (параметри  $U_A$  та  $U_L$  в (7)) внаслідок специфічного характеру заповнення зони провідності.

Розрахунки нижньої частини спектру (9) за циклічних граничних умов показують, що вона якісно подібна для кластерів, які містять більш ніж 7 елемен-

тарних комірок. Типовий результат розрахунків наведено на малюнку 3. Основний стан системи є повністю феромагнітним. Симетрія системи характеризується імпульсом додаткової дірки  $k=2\pi\lambda/N$  ( $\lambda=0,1,\dots,N-1$ ). Новим результатом став той факт, що максимальна енергія системи відповідає значенням імпульсу  $k=0$  та  $\pi$ , а мінімальна — проміжним значенням імпульсу. Заслужує уваги також складний квазивироджений характер спектру, який утруднює дослідження решіткової моделі Кондо в рамках традиційних наближених методів квантової хімії.



Мал. 3. Нижня частина спектру кластера з 8 елементарних комірок у модифікованій решітковій моделі Кондо з феромагнітним обміном,  $\alpha=-J=1$ .

Розглянуто також випадок слабого відштовхування електронів провідності на орбіталях лігандів. Показано, що акцепторне допування не змінює основного феромагнітного стану моделі. Але донорне приводить до руйнування насиченого феромагнетизму: в цьому випадку спін основного стану  $S_0 \leq (3N-p)/2$  (де  $N < p \leq 2N$ ), тоді як повністю феромагнітний стан має спін  $(N+p)/2$ . Виконано числове дослідження нижньої частини спектру отриманого ефективного спінового гамільтоніану малих кластерів при слабкому відштовхуванні та довільному донорному допуванні. Типовий результат розрахунку наведено в таблиці 5.

Таблиця 5.

Нижня частина спектру кластера з 5 елементарних комірок при слабкому відштовхуванні та  $J=-1.0$  (в одиницях  $t^2/\alpha$ )

$r=2N-p$	$S_{\max}-S$				
	0	1	2	3	4
1	-22.68203	-22.83754	<b>-22.84311</b>	-22.84134	-
2	-21.68904	-21.79045	-21.85723	<b>-21.88614</b>	-
3	-19.57889	-19.63462	<b>-19.66042</b>	-19.64172	-19.61866
4	<b>-16.25340</b>	-16.21288	-16.16960	-16.12860	-16.10513

Спін основного стану системи (енергію якого виділено) часто має низьке або ж мінімальне значення і немонотонно залежить від кількості електронів провідності. Просунутись далі в числових розрахунках заважає квазивироджений характер спектру (це особливо проявляється при зменшенні  $|J|$ ), який веде до погіршення збіжності та проявів нестійкості алгоритмів часткової діагоналізації великих матриць.

### Основні результати та висновки

1. У рамках моделі Гейзенберга в наближенні найближчих сусідів вивчено електронну будову модельного органічного феромагнетика — поліалільного ланцюга. Показано, що при слабкій обмінній взаємодії "хвостових" атомів з трьох типів збуджень відділені щільною від основного стану лише збудження, збільшуючі спін, тоді як два інших типу є безщільними. Знайдено також немонотонний характер залежності щільності від розміру кластера, що робить неможливою безпосередню екстраполяцію результатів розрахунку на нескінченну систему.
2. У рамках моделі Емері для випадку слабкого акцепторного допування отримано ефективні спінові гамільтоніани та проведено числове дослідження спектру двох модельних квазиодновимірних структур. Показано, що спіновий полярон, який утворюється, носить немагнітний характер. Екстраполяція числових

розрахунків дозволяє припустити локалізацію полярона в нескінченних системах, тобто відсутність "петель Тругмана" в аніон-дефіцитних перовскітах.

3. На основі числових розрахунків точного спектру малих решіткових кластерів з довільним заповненням, що описуються за допомогою модифікованої решіткової моделі Кондо, показано впорядкування за спіном нижніх електронних рівнів окремих стопок металоорганічного феромагнетика типу  $\text{DMeFc-TCNE}$ .

4. Показано, що донорні домішки, на відміну від акцепторних, у випадку слабого відштовхування в модифікованій решітковій моделі Кондо ведуть до руйнування насиченого феромагнітного впорядкування в основному стані.

5. Отримано ефективні спінові гамільтоніани для модифікованої решіткової моделі Кондо в двох граничних випадках сильного та слабого акцепторного допування.

#### Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Жикол О.А., Черановский В.О. О спектре полиаллильной спиновой цепочки // Физика низких температур. - 1996. - Т.22, №7. - С. 793-797.
2. Черановский В.О., Жикол О.А. О спектре модифицированной решёточной модели Кондо с бесконечным отталкиванием электронов // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Труды междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 12-14 мая 1997 г. В пяти частях. Часть 4. - Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, Мишкольц. ун-т, Магдебургск. ун-т, 1997. - 448 с. - С. 323-326.
3. Жикол О.А., Черановский В.О. Компьютерное моделирование низколежащих энергетических состояний анион-дефицитных перовскитов // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Труды междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 12-14 мая 1997 г. В пяти частях. Часть 4. - Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, Мишкольц. ун-т, Магдебургск. ун-т, 1997. - 448 с. - С. 327-329.

4. Жикол О.А., Черановский В.О. Эффективные спиновые гамильтонианы для модифицированной решёточной модели Кондо // Вестник ХГУ: Химические науки. - 1997. - №1. - С.

### АНОТАЦІЯ

Жикол О.А. Квантовохімічне моделювання сильнокорельованих багатоелектронних систем.

Дисертація — на правах рукопису — на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.04 — фізична хімія. Харківський державний університет, Харків, 1997.

У роботі змодельовано органічний феромагнетик, металоорганічні феромагнетики та аніон-дефіцитні перовскіти за допомогою нетрадиційних для квантової хімії методів, які враховують сильно корельований характер електронів у подібних системах. Отримано ефективні спінові гамільтоніани негейзенбергівського типу, які є точними в рамках другого порядку теорії збурень, проведено числове вивчення їх спектру. Зроблено висновки про магнітні властивості модельованих сполук. Вказано на можливість руйнування феромагнетизму донорними домішками у металоорганічних феромагнетиках стопкової будови.

Ключові слова: електронне відштовхування, теорія збурень, спіновий гамільтоніан, феромагнетизм, щільна у спектрі збуджень, допування.

### АННОТАЦИЯ

Жикол О.А. Квантовохимическое моделирование сильнокоррелированных многоэлектронных систем.

Диссертация — на правах рукописи — на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

В работе моделируются органический ферромагнетик, металлоорганические ферромагнетики и анион-дефицитные перовскиты в рамках нетрадиционных для квантовой химии методов, учитывающих сильно коррелированный характер электронов в подобных системах. Получены эффективные спиновые га-

мильтонианы негејзенберговского вида, являющиеся точными во втором порядке теории возмущений, проведено численное изучение их спектра. Сделаны заключения о магнитных свойствах моделируемых соединений. Отмечена возможность разрушения ферромагнетизма донорными примесями в металлоорганических ферромагнетиках стопочной структуры.

Ключевые слова: электронное отталкивание, теория возмущений, спиновый гамильтониан, ферромагнетизм, щель в спектре возбуждений, допирование.

### SUMMARY

Zhikol O.A. Quantum-chemistry modelling of the strong correlated many-electrons systems.

The thesis on manuscript rights is submitted for a Candidate Degree in Chemical Science on speciality 02.00.04 — Physical Chemistry, Kharkov State University, Kharkov, 1997.

In this work have been theoretically studied an organic ferromagnet, organometallic ferromagnets and anion-deficite perovskites. The study carried out via the methods which are unusual for the classical quantum chemistry and take into account the strong correlated type of these systems. The effective non-Heisenberg spin hamiltonians have been obtained that are exact through the second order of the perturbation theory. Numerical study of the hamiltonians has been performed. Magnetic properties of the modelled substances have been concluded. It is pointed out that donor dopants in the stacked-crystal organometallic ferromagnets have to destroy the saturated ferromagnetic order.

Key words: electron repulsion, perturbation theory, spin hamiltonian, ferromagnetism, energy gap in the excitation spectrum, doping.



---

Формат 60×84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ № 1244

Отпечатано на дубликаторе "Seiki" АО "КИПИ" СП "РИЗО"

310066, г. Харьков, пр. Ленина 17а, к. 405.

435202

AB 38924

AB 38924