

PRACA MAGISTERSKA

Ewa Anna Kądziaława

Rozwinięcie perturbacyjne metodą  
transformacji kanonicznej  
dla periodycznego modelu Andersona

Opiekun naukowy:  
prof. dr hab. Józef Spałek



Zakład Teorii Materii Skondensowanej i Nanofizyki  
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego  
Uniwersytet Jagielloński  
Kraków, wrzesień 2012



## Streszczenie

Celem pracy magisterskiej jest systematyczne wyprowadzenie rozwinięcia perturbacyjnego do czwartego rzędu metodą transformacji kanonicznej dla periodycznego modelu Andersona.

W pierwszych dwóch rozdziałach przedstawiono pokrótce możliwe zastosowania tej transformacji do układów ciężkich fermionów, jak i metodę, którą się posługiwano w pracy.

Następnie w rozdziale trzecim został wyprowadzony periodyczny model Andersona PAM, który może opisywać układ, składający się z dwóch pasm: stanów atomowych (zlokalizowane elektrony na orbitalach  $4f$ ) oraz pasma przewodnictwa (zdelokalizowane elektrony z wyższych orbitali  $5d$ ,  $6s$ ).

W rozdziale czwartym wprowadzono formalizm metody transformacji kanonicznej, zdefiniowano operatory rzutowania  $P_l$  na podprzestrzenie z  $(l - 1)$  podwójnymi obsadzeniami, za pomocą których sprojektowano rozwinięcie perturbacyjne, a następnie dzięki tej metodzie w rozdziałach piątym i szóstym znaleziono odpowiednio drugi i czwarty rząd rozwinięcia. W rozdziale siódmym znajduje się podsumowanie otrzymanych wyników.

Na końcu znajdują się trzy dodatki: opis użytej algebry operatorów fermionowych, wyprowadzenie transformacji Schrieffera-Wolffa i krótka dyskusja o różnicach pomiędzy nią a transformacją kanoniczną przedstawioną w rozdziale czwartym oraz uzasadnienie, dlaczego w użytym hamiltonianie możemy pominąć międzypasmowe oddziaływanie kulombowskie (wyraz Falicova-Kimballa).

## Podziękowania

Chciałabym bardzo podziękować profesorowi Józefowi Spałkowi za zaproponowanie tematu pracy, poświęcony czas oraz wszelkie korekty i sugestie dotyczące powstawania tej pracy.

Chciałabym również podziękować Oldze Howczak wprowadzenie do tematyki, rady dotyczące obliczeń oraz poprawki w tekście.

Praca powstała w ramach programu *TEAM* finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej w latach 2011-2014.



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp: układy ciężkich elektronów</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Cel i metoda pracy</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Periodyczny model Andersona</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne</b>	<b>9</b>
4.1	Rozwinięcie w szereg eksponent. . . . .	10
4.2	Operatory rzutowe. . . . .	11
4.3	Rozwinięcie perturbacyjne w postaci zrzutowanej. . . . .	12
<b>5</b>	<b>Drugi rząd rozwinięcia perturbacyjnego: oddziaływanie typu Kondo i resztowa hybrydyzacja stanów</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>Czwarty rząd rozwinięcia perturbacyjnego: oddziaływanie kinetycznej wymiany typu <math>f</math>-<math>f</math></b>	<b>17</b>
6.1	Proces dwuwęzłowy. . . . .	17
6.2	Procesy trójwęzłowe. . . . .	20
6.3	Postać czwartego rzędu rozwinięcia. . . . .	29
<b>7</b>	<b>Podsumowanie wyników</b>	<b>31</b>
<b>A</b>	<b>Algebra operatorów kreacji i anihilacji</b>	<b>33</b>
<b>B</b>	<b>Transformacja Schrieffera - Wolffa</b>	<b>36</b>
B.1	Reprezentacja mieszana. . . . .	36
B.2	Transformacja kanoniczna. . . . .	37
B.3	Różnice pomiędzy transformacją kanoniczną a transformacją Schrieffera - Wolffa	40
<b>C</b>	<b>Oszacowanie wyrazu Falicova-Kimballa</b>	<b>41</b>

# Oznaczenia

W niniejszej pracy przyjęto następujące oznaczenia (szerszy opis algebry operatorów fermionowych znajduje się w dodatku A):

- Skrót PAM oznacza periodyczny model Andersona.
- Delta Kroneckera:  $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } i = j \\ 0, & \text{gdy } i \neq j \end{cases}$ .
- Operatory kreacji i anihilacji elektronów o spinie  $\sigma$  na  $m$ -tym węźle w paśmie przewodnictwa:  $c_{m\sigma}^\dagger, c_{m\sigma}$ , spełniające kanoniczne reguły antykomutacji:  $\{c_{m\sigma}, c_{n\sigma'}^\dagger\} = \delta_{mn}\delta_{\sigma\sigma'}$ .
- Operatory kreacji i anihilacji elektronów o spinie  $\sigma$  na  $i$ -tym węźle w stanie związanym z atomem:  $a_{i\sigma}^\dagger, a_{i\sigma}$ , spełniające kanoniczne reguły antykomutacji  $\{a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}$ .
- Operator zliczania elektronów o spinie  $\sigma$  na  $m$ -tym węźle w paśmie przewodnictwa:  $n_{m\sigma} = c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma}$ , dodatkowo  $n_m = \sum_{\sigma} n_{m\sigma}$ .
- Operator zliczania elektronów o spinie  $\sigma$  na  $i$ -tym węźle w stanie związanym z atomem:  $N_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ , dodatkowo:  $N_i = \sum_{\sigma} N_{i\sigma}$ .
- Operatory spinowe elektronu na  $m$ -tym węźle w paśmie przewodnictwa:  
 $s_m^+ = c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow}$ ,  $s_m^- = c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\uparrow}$ ,  $s_m^z = \frac{1}{2}(n_{m\uparrow} - n_{m\downarrow})$ .
- Operatory spinowe elektronu na  $i$ -tym węźle:  
 $S_i^z = \frac{1}{2}(N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow})$ ,  $S_i^+ = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}$ ,  $S_i^- = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}$ .
- Operator:  $\tilde{\nu}_{m\sigma} = n_{m\sigma}(1 - n_{m\bar{\sigma}})$ ,  $\tilde{\nu}_m = \sum_{\sigma} \tilde{\nu}_{m\sigma}$ .
- Operator:  $\nu_{i\sigma} = N_{i\sigma}(1 - N_{i\bar{\sigma}})$ ,  $\nu_i = \sum_{\sigma} \nu_{i\sigma}$ .
- Prostym rachunkiem można pokazać, że:  $n_{m\sigma} = \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z$ ,  $N_{i\sigma} = \frac{N_i}{2} + \sigma S_i^z$   
oraz  $\nu_{i\sigma} = \frac{\nu_i}{2} + \sigma S_i^z$ .
- Primowana suma  $\sum'_{mn}$  oznacza pominięcie wyrazów, dla których  $m = n$ .
- $\bar{\sigma} = -\sigma$

# Rozdział 1

## Wstęp: układy ciężkich elektronów

Układy z bardzo dużymi masami efektywnymi elektronów (rzędu  $10^2 - 10^3 m_0$ , gdzie  $m_0$  jest masą elektronu swobodnego w próżni) należą do najbardziej interesujących układów kwantowych fizyki materii skondensowanej. Są to tzw. **układy ciężkich fermionów**. Cechują się one szeregiem unikalnych własności elektronowych oraz tym że występują w nich niekonwencjonalne stany magnetyczne i nadprzewodzące, a także kwantowe przejścia fazowe i tzw. **kwantowe zjawiska krytyczne**.

Celem teorii jest przynajmniej częściowe wyjaśnienie niektórych z tych spekulowanych zjawisk, a przede wszystkim zaproponowanie modelu teoretycznego oddającego fundamentalne własności tych układów wielocząstkowych. Takim podstawowym faktem jest to, że są to w zdecydowanej większości związki i układy mieszane na bazie ceru (Ce) lub uranu (U), które zawierają elektrony na częściowo zapełnionych powłokach energetycznych odpowiednio  $4f$  lub  $5f$ . Uważa się zatem powszechnie, że te elektrony wnoszą zasadniczy wkład do stanów kolektywnych z dużymi masami efektywnymi (ich efektywna masa w stanach atomowych jest nieskończona, a w stanie zdelokalizowanym – właśnie rzędu  $10^2 - 10^3 m_0$ ). Ażeby jednak nastąpiła delokalizacja elektronów w stanach  $4f$  (ang. *itineracy*), wprowadza się hybrydyzację wyjściowych stanów atomowych  $4f$  ze stanami zdelokalizowanymi, które występują w tych układach, niezależnie czy stany  $4f$  są zlokalizowane czy nie. Proces tego mieszania kwantowo-mechanicznego tych stanów nosi nazwę hybrydyzacji tych stanów. Dodatkowym czynnikiem komplikujących cały opis jest silne oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami  $4f$  (w skali innych energii charakterystycznych dla tych układów, jak to omówimy poniżej).

# Rozdział 2

## Cel i metoda pracy

Celem pracy magisterskiej jest systematyczne wyprowadzenie rozwinięcia perturbacyjnego do czwartego rzędu, startując z periodycznego modelu Andersona w reprezentacji Wanniera (atomowej). Metodą podejścia jest tzw. **kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne**, tj. prowadzenie rachunku zaburzeń startując z transformacji kanonicznej zaproponowanej przez J. Spałka i współpracowników w pracy [1] do opisu stanów domieszkowych, jak i sieci periodycznych. Otrzymany w ten sposób hamiltonian efektywny sieci Andersona-Kondo został zastosowany przez O. Howczak [2] do opisu stanów magnetycznych i nadprzewodzących, a w efekcie do otrzymania w miarę pełnego diagramu fazowego dla modelowych układów ciężkich fermionów.

W pracy podano szczegółowy opis wyprowadzenia hamiltonianu efektywnego, a także przedyskutowano różnicę pomiędzy obecnym podejściem a tym zastosowanym przy transformacji Schrieffera-Wolffa [3] do periodycznego modelu Andersona. Omówiona także pokrótce rolę wyrazu Falicova-Kimballa do opisu układów z fluktuującą walencyjnością, gdyż wyraz ten jest zwykle zaniewany w pracach dotyczących periodycznego modelu Andersona i w ten sposób nie opisuje w sposób kompletny przejścia od granicy ciężkich fermionów do obszaru fluktuującej walencyjności.



# Rozdział 3

## Periodyczny model Andersona

Model ten został zaproponowany przez P. W. Andersona w pracy [4] do opisanego magnetyzmu, lecz można go również zastosować do niekonwencjonalnych nadprzewodników. Przede wszystkim służy do opisu najprostszyc układów z elektronami o bardzo dużej masie efektywnej, tzw. **układów ciężkich fermionów**, które są związkami chemicznymi takimi jak:  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  czy  $\text{CeCoIn}_5$  [5]. Celem tego rozdziału jest zaprezentowanie, w jaki sposób periodyczny model Andersona (ang. *periodic Anderson model* - w skrócie PAM) opisuje układ, składający się z układu stanów atomowych typu  $4f$  (zlokalizowane elektrony na orbitalach  $4f$ ) oraz pasma przewodnictwa (zdelokalizowane elektrony z wyższych orbitali  $5d$ ,  $6s$ ). Wielkości opisujące zlokalizowane elektrony są indeksowane literą  $a$ , natomiast indeks  $c$  odnosi się do pasma przewodnictwa.

Wprowadzamy operator pól fermionowych  $\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_\sigma^{(c)}(\mathbf{r}) + \hat{\Psi}_\sigma^{(a)}(\mathbf{r})$ , gdzie każdy ze składników sumy odpowiada operatorowi pola dla odpowiedniego pasma. Operatory pól można zapisać jako kombinacje odpowiednich jednocząstkowych funkcji falowych  $\Phi_{m\sigma}^{(c)}$ ,  $\Phi_{m\sigma}^{(c)*}$  lub  $\Phi_{i\sigma}^{(a)}$ ,  $\Phi_{i\sigma}^{(a)*}$  oraz operatorów kreacji lub anihilacji stanów jednocząstkowych  $|m\sigma\rangle$ ,  $|i\sigma\rangle$  w reprezentacji Wanniera (położeniowej).

$$\hat{\Psi}_\sigma^{(c)}(\mathbf{r}) = \sum_m \Phi_{m\sigma}^{(c)}(\mathbf{r})c_{m\sigma} = \sum_m \Phi_m^{(c)}(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{r})c_{m\sigma}, \quad (3.1)$$

$$\hat{\Psi}_\sigma^{(a)}(\mathbf{r}) = \sum_i \Phi_{i\sigma}^{(a)}(\mathbf{r})a_{i\sigma} = \sum_i \Phi_i^{(a)}(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{r})a_{i\sigma}, \quad (3.2)$$

gdzie  $\chi_\sigma(\mathbf{r})$  jest funkcją spinową. Operatory kreacji pól  $\hat{\Psi}_\sigma^{(c)\dagger}$  i  $\hat{\Psi}_\sigma^{(a)\dagger}$  są sprzężeniami hermitowskimi odpowiednio wyrażeń (3.1) oraz (3.2). W języku drugiej kwantyzacji ogólny hamiltonian

ma postać:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)\dagger}(\mathbf{r}) + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)\dagger}(\mathbf{r}) \right) T(\mathbf{r}) \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)}(\mathbf{r}) + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)}(\mathbf{r}) \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)\dagger}(\mathbf{r}) + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)\dagger}(\mathbf{r}) \right) \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)\dagger}(\mathbf{r}') + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)\dagger}(\mathbf{r}') \right) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ & \cdot \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)}(\mathbf{r}') + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)}(\mathbf{r}') \right) \left( \hat{\Psi}_{\sigma}^{(c)}(\mathbf{r}) + \hat{\Psi}_{\sigma}^{(a)}(\mathbf{r}) \right), \end{aligned} \quad (3.3)$$

gdzie  $T(\mathbf{r})$  wyraża energię pojedynczego elektronu w tym układzie (w języku I kwantowania), a  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  wyraża energię odpychania kulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami:  $e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Podstawiając (3.1) oraz (3.2) do wyrażenia (3.3) otrzymujemy w najprostszej sytuacji postać hamiltonianu w reprezentacji Wanniera (atomowej):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{mn\sigma} t_{mn} c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \sum_{im\sigma} \left( V_{im} a_{i\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + V_{im}^* c_{m\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} \right) \\ & + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + K_{ac} \sum_{im} N_i n_m - J_c \sum_{im} \left( \vec{S}_i \cdot \vec{s}_m - \frac{1}{2} N_i n_m \right), \end{aligned} \quad (3.4)$$

gdzie poszczególne parametry opisujące układ:  $t_{mn}$ ,  $T_{ij}$ ,  $V_{im}$ ,  $U$ ,  $K_{ac}$  i  $J_c$ , są całkami z odpowiednich kombinacji funkcji falowych oraz operatorów  $T(\mathbf{r})$  lub  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Dodatkowo skorzystano z własności układów z wyróżnioną osią kwantyzacji spinu:  $\chi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})\chi_{\sigma}(\mathbf{r}) = 1$ . Przy konstrukcji modelu zakładamy, że możemy zaniedbać oddziaływanie kulombowskie elektronów z pasma przewodnictwa między sobą. Natomiast występuje silne oddziaływanie kulombowskie elektronów zlokalizowanych na tych samych węzłach sieci w stanach  $\Phi_i^{(a)}(\mathbf{r})$ .

Całka przeskoku (hoppingu), czyli wielkość  $t_{mn}$ , ma postać:

$$t_{mn} = \int d\mathbf{r} \Phi_m^{(c)*}(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \Phi_n^{(c)}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

i opisuje przejście pojedynczego elektronu w paśmie przewodnictwa pomiędzy węzłami  $m$  i  $n$ . Dodatkowo wybieramy  $t_{mm} = 0$ , co wynika z faktu, że możemy wybrać poziom odniesienia stanów atomowych.

Podobne znaczenie ma wielkość  $T_{ij}$  dla elektronów  $a$ .

$$T_{ij} = \int d\mathbf{r} \Phi_i^{(a)*}(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \Phi_j^{(a)}(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Wprowadzamy warunek  $T_{ij} = 0$  (gdy  $i \neq j$ ), aby uwzględnić fakt, że w naszym układzie niemożliwe są bezpośrednie przeskoki z węzła na węzeł elektronów związanych z atomem. Dla elektronów zlokalizowanych wielkość  $T_{ii}$  odpowiada energii odpowiedniej powłoki elektronowej, czyli jest taka sama dla każdego węzła sieci, ponieważ wszystkie atomy w naszym układzie są takie same. Oznaczamy  $T_{ii} \equiv \epsilon_f$ .

Trzeci wyraz w wyrażeniu (3.4) odzwierciedla mieszanie się elektronów pomiędzy pasmami  $c$  i  $a$ , gdzie  $V_{im}$  odpowiada elementowi macierzowemu przejścia  $c \rightarrow a$  i ma następującą formę:

$$V_{im} = \int d\mathbf{r} \Phi_i^{(a)*}(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \Phi_m^{(c)}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Czwarty wyraz w (3.4) opisuje oddziaływanie wewnątrzatomowe dwóch elektronów typu  $a$ , gdzie  $U$ , identyczne dla każdego podwójnie obsadzonego węzła sieci, wyraża część kontaktową oddziaływania w reprezentacji drugiego kwantowania. Zazwyczaj przyjmuje się, że  $U > 0$ , co odpowiada sytuacji, gdy dwa fermiony się odpychają.

$$U = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' |\Phi_i^{(a)}(\mathbf{r})|^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\Phi_i^{(a)}(\mathbf{r}')|^2. \quad (3.8)$$

Dwa ostatnie wyrazy w (3.4) odpowiadają oddziaływaniu kulombowskiemu pomiędzy pasmami  $c$  i  $a$  oraz oddziaływaniu wymiany.

$$K_{ac} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' |\Phi_i^{(a)}(\mathbf{r})|^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\Phi_m^{(c)}(\mathbf{r}')|^2, \quad (3.9)$$

$$J_c = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Phi_i^{(a)*}(\mathbf{r}) \Phi_m^{(c)*}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi_i^{(a)}(\mathbf{r}') \Phi_m^{(c)}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

W PAM pomijamy te dwa oddziaływania, kładziemy  $K_{ac} = 0$  i  $J_c = 0$ .

**Periodyczny model Andersona** dany jest więc wyrażeniem

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{mn\sigma}' t_{mn} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma}}_{\mathcal{H}_0} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} N_{i\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \underbrace{\sum_{im\sigma} (V_{im} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + V_{im}^* c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma})}_{\mathcal{H}_1}, \quad (3.11)$$

gdzie primowana suma oznacza pominięcie wyrazów, dla których  $m = n$ .

Podsumowując, PAM uwzględnia następujące oddziaływania:

- silne oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami znajdującymi się na tym samym węźle w stanie atomowym (potencjał kontaktowy  $U > 0$ ),
- przeskoków elektronów pomiędzy pasmem przewodnictwa a stanami związanymi z konkretnym atomem (wyraz hybrydyzacyjny  $\mathcal{H}_1$ , energia tych przeskoków jest mała w porównaniu z  $U$ ).

PAM nie uwzględnia:

- oddziaływań kulombowskich pomiędzy stanami elektronowymi w paśmie przewodnictwa,

- międzypasmowego oddziaływania kulombowskiego (tzw. wyraz Falicova-Kimballa),
- międzypasmowego oddziaływania wymiany bezpośredniej.

Pominięcie oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami w paśmie przewodnictwa jest motywowane tym, iż uważamy, że efekty wynikające z lokalnego (wewnątrzatomowego) oddziaływania pomiędzy elektronami  $4f$  ( $a-a$ ) będą dominujące przy rozpatrywaniu dynamiki tego układu wielocząstkowego. Natomiast zaniedbanie oddziaływania wymiany bezpośredniej jest uzasadnione *a posteriori* i wynika z faktu, że otrzymane oddziaływanie efektywne typu Kondo w modelu PAM będzie znacznie silniejsze niż to wynikające z oddziaływania wymiany bezpośredniej. Innymi słowy, jest ono najistotniejszym przyczynkiem w przypadku układów ciężkich fermionów (taka sytuacja nie ma miejsca np. w przypadku półprzewodników magnetycznych, którymi nie będziemy się tutaj zajmować).

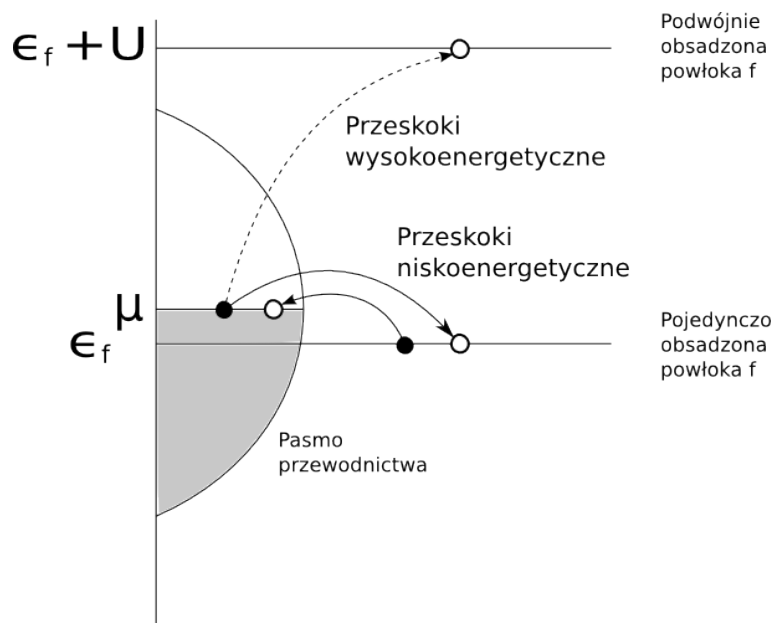
W końcu, najbardziej problematyczne jest zaniedbanie wyrazu Falicova-Kimballa, czyli oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami  $a$  (zlokalizowanymi) i  $c$  (zdelokalizowanymi). Jedynym uzasadnieniem jest to, że bierzemy pod uwagę obszar, w którym  $N_i \approx 1 - \delta$ , gdzie  $\delta \ll 1$ . Wtedy można ten wyraz zaniedbać (więcej o wyrazie Falicova-Kimballa znajduje się w dodatku C).

Podstawową cechą modelu PAM jest uwzględnienie hybrydyzacji pomiędzy elektronami  $a$  i  $c$ , tj. mieszania kwantowego stanów atomowych ze stanami rozciągłymi (w najprostszym przypadku falami płaskimi) w sytuacji, kiedy mamy do czynienia z silnymi korelacjami w stanach  $4f$  (wyrażonych poprzez silne oddziaływanie kulombowskie wewnątrzatomowe  $a-a$ ). Dodatkowo założymy, że  $\epsilon_f \sim V_{im}$ , to znaczy, że poziom atomowy jest ulokowany płytko pod powierzchnią Fermiego. W takiej sytuacji wyliczymy w języku niezmienniczym (reprezentacja drugiego kwantowania) pierwsze nietrywialne poprawki dynamiczne w małym parametrze  $V_{im}/U$ .

# Rozdział 4

## Kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne

W wyprowadzeniu efektywnego hamiltonianu z PAM (3.11) będziemy zakładać, że największym parametrem opisującym nasz układ jest wewnątrzatomowe oddziaływanie kulombowskie  $U$  pomiędzy elektronami  $a$  ( $4f$ ). Dlatego też przeskoki elektronów pomiędzy orbitami różnego typu umożliwiające przez wyraz hybrydyzacyjny, możemy podzielić na wysoko- i niskoenergetyczne, w zależności od tego, czy na danym węźle znajduje się drugi elektron typu  $a$  o przeciwnym spinie, a wraz z nim najsilniejsze oddziaływanie w tym układzie  $U$ . Rozróżnienie tych procesów zostało zilustrowane na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1. Rozróżnienie procesów wysoko- i niskoenergetycznych.

Podział na procesy wysoko- i niskoenergetyczne możemy zapisać formalnie, dzieląc wyraz

hybrydyzacyjny na dwie następujące części:

$$a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \equiv (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \quad (4.1)$$

Naszym celem będzie rozwinięcie hamiltonianu PAM (3.11) tak, aby rozróżnić procesy wysokoenergetyczne  $N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}$  od niskoenergetycznych  $(1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}$ , które pojawiają się z taką samą stałą sprzężenia  $V_{im}$ . Metoda transformacji kanonicznej dla PAM została zaproponowana przez J. Spałka, A. Olesia i K. A. Chao w pracy [1], a następnie dokładniej przedstawiona dla PAM w pracy J. Spałka i P. Gopalana [6]. Omówimy zatem najpierw detale tej metody, w ramach której wykonamy rachunki do czwartego rzędu w parametrze  $V_{im}$ .

## 4.1 Rozwinięcie w szereg eksponent.

Wprowadzamy transformację kanoniczną dla PAM (3.11) w postaci:

$$\tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon) = e^{-i\varepsilon\mathcal{S}}(\mathcal{H}_0 + \varepsilon\mathcal{H}_1)e^{+i\varepsilon\mathcal{S}}, \quad (4.2)$$

gdzie  $\mathcal{S}$  jest generatorem tej transformacji, natomiast  $\varepsilon$  występuje tutaj jako pomocniczy parameter, który będzie mówił o rzędzie rozwinięcia w  $V_{im}$ . Poszukiwany hamiltonian efektywny to  $\tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon = 1)$ . Obliczamy  $\tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon)$ , rozwijając czynniki wykładnicze w transformacji kanonicznej wyjściowego hamiltonianu (3.11) w szereg Taylora względem  $\varepsilon$ , otrzymując:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon) &= e^{-i\varepsilon\mathcal{S}}(\mathcal{H}_0 + \varepsilon\mathcal{H}_1)e^{+i\varepsilon\mathcal{S}} \\ &= \mathcal{H}_0 + \varepsilon(\mathcal{H}_1 - i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]) + \varepsilon^2 \left( -i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1] - \frac{1}{2}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]] \right) \\ &\quad + \varepsilon^3 \left( -\frac{1}{2}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]] + \frac{i}{6}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]]] \right) \\ &\quad + \varepsilon^4 \left( \frac{i}{6}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]]] + \frac{1}{24}[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]]]] \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^5). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Zakładamy warunek, który wyeliminuje stany wysokoenergetyczne (warunek ten usuwa wyrazy liniowe w  $\varepsilon$  w szukanym hamiltonianie efektywnym):

$$\mathcal{H}_1 = i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]. \quad (4.4)$$

W wyniku wyrażenie na hamiltonian efektywny (4.3) otrzymuj kształt:

$$\tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon) = \mathcal{H}_0 - \frac{i}{2}\varepsilon^2[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1] - \frac{1}{3}\varepsilon^3[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]] + \frac{i}{8}\varepsilon^4[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]]] + \mathcal{O}(\varepsilon^5). \quad (4.5)$$

## 4.2 Operatory rzutowe.

Wprowadzamy operatory rzutowania  $P_l$  na podprzestrzeń z  $(l-1)$  podwójnymi obsadzeniami:

$$\sum_l P_l = 1 \quad \text{oraz} \quad P_l P_{l'} = \delta_{ll'} P_l. \quad (4.6)$$

Za pomocą operatorów rzutowych możemy znaleźć postać generatora transformacji  $\mathcal{S}$  z warunku (4.4). Obie strony równania (4.4) mnożymy z prawej strony przez  $P_{l+1}$  oraz z lewej przez  $P_l$ :

$$(P_l \mathcal{S} P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1}) - (P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_l \mathcal{S} P_{l+1}) = -i P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}, \quad (4.7)$$

a następnie przekształcamy:

$$P_l \mathcal{S} P_{l+1} = -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} + (P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_l \mathcal{S} P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1}. \quad (4.8)$$

Aby znaleźć  $\mathcal{S}$  z poprzedniego równania, iterujemy kolejne rozwiązania, zakładając, że początkowo  $P_l \mathcal{S}^{(0)} P_{l+1} = 0$ :

$$P_l \mathcal{S}^{(1)} P_{l+1} = -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} P_l \mathcal{S}^{(2)} P_{l+1} &= -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} + (P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_l \mathcal{S}^{(1)} P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} \\ &= -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} \cdot \left(1 + (P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1}\right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

⋮

$$\begin{aligned} P_l \mathcal{S}^{(n)} P_{l+1} &= -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} \\ &\quad \cdot \left(1 + (P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1} + \dots + \left((P_l \mathcal{H}_0 P_l) (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1})^{-1}\right)^{n-1}\right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Szereg jest zbieżny, ponieważ operator  $\mathcal{S}$  opisuje pewne procesy fizyczne o skończonym prawdopodobieństwie zajścia, więc w granicy  $n \rightarrow \infty$  dostajemy:

$$P_l \mathcal{S}^{(\infty)} P_{l+1} = -i (P_l \mathcal{H}_1 P_{l+1}) \cdot (P_{l+1} \mathcal{H}_0 P_{l+1} - P_l \mathcal{H}_0 P_l)^{-1}. \quad (4.12)$$

W dalszej części pracy przydadzą nam się operatory  $\mathcal{S}$  zrzutowane na podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń  $l = 1$ , z jednym  $l = 2$  oraz z dwoma podwójnymi obsadzeniami  $l = 3$ :

$$P_1 \mathcal{S} P_2 = -i (P_1 \mathcal{H}_1 P_2) \cdot (P_2 \mathcal{H}_0 P_2 - P_1 \mathcal{H}_0 P_1)^{-1}, \quad (4.13)$$

$$P_2 \mathcal{S} P_1 = (P_1 \mathcal{S} P_2)^\dagger, \quad (4.14)$$

$$P_2 \mathcal{S} P_3 = -i (P_2 \mathcal{H}_1 P_3) \cdot (P_3 \mathcal{H}_0 P_3 - P_2 \mathcal{H}_0 P_2)^{-1}, \quad (4.15)$$

$$P_3 \mathcal{S} P_2 = (P_2 \mathcal{S} P_3)^\dagger. \quad (4.16)$$

Różnicę  $P_{l+1}\mathcal{H}_0P_{l+1} - P_l\mathcal{H}_0P_l$  w granicy atomowej możemy zastąpić przez średnią różnicę energii pomiędzy podprzestrzeniami z  $l$  obsadzeniami i  $(l - 1)$  obsadzeniami:

$$P_{l+1}\mathcal{H}_0P_{l+1} - P_l\mathcal{H}_0P_l \approx \langle P_{l+1}\mathcal{H}_0P_{l+1} \rangle - \langle P_l\mathcal{H}_0P_l \rangle = U + \epsilon_f - \mu \equiv U + \epsilon_f. \quad (4.17)$$

Oznacza to, że różnica po lewej stronie jest wyrażona przez odległość energetyczną podwójnie obsadzonego stanu  $|\uparrow\downarrow\rangle$ . W takiej sytuacji elementy macierzowe (4.13) - (4.16) macierzy  $\mathcal{S}$  transformacji kanonicznej wyrażają się poprzez odpowiadające im elementy hamiltonianu wyjściowego.

### 4.3 Rozwinięcie perturbacyjne w postaci zrzutowanej.

Naszym celem teraz będzie sprojektowanie rozwiniętego do czwartego rzędu hamiltonianu (4.5) na podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń. Kładziemy  $\varepsilon = 1$  i oznaczamy szukane wyrażenie jako  $\tilde{\mathcal{H}} \equiv \tilde{\mathcal{H}}(\varepsilon = 1)$ .

$$P_1\tilde{\mathcal{H}}P_1 \approx P_1\mathcal{H}_0P_1 - \frac{i}{2}P_1[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]P_1 - \frac{1}{3}P_1[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]]P_1 + \frac{i}{8}P_1[\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]]]P_1 \quad (4.18)$$

Korzystamy z własności operatorów rzutowych (4.6), aby policzyć kolejne rzędy rozwinięcia. Rozpisujemy drugi rząd:

$$\begin{aligned} P_1[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]P_1 &= P_1\mathcal{S}\left(\sum_l P_lP_l\right)\mathcal{H}_1P_1 - P_1\mathcal{H}_1\left(\sum_l P_lP_l\right)\mathcal{S}P_1 = \\ &= (P_1\mathcal{S}P_2)(P_2\mathcal{H}_1P_1) - (P_1\mathcal{H}_1P_2)(P_2\mathcal{S}P_1). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Korzystając z wyprowadzonych wcześniej postaci zrzutowanego operatora  $\mathcal{S}$  (4.13) oraz (4.14) ostatecznie drugi rząd ma postać:

$$P_1[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]P_1 = -2i\frac{P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1}{U + \epsilon_f}. \quad (4.20)$$

Wyraz  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$  opisuje wirtualny proces, dla którego w stanie pośrednim występuje jedno podwójne obsadzenie.

Trzeci rząd się zeruje, ponieważ jeśli pomiędzy dwa operatory  $\mathcal{S}$  i  $\mathcal{H}_1$  wstawimy sumę  $\sum_l P_lP_l$ , zawsze jeden człon będzie się zerował, gdyż  $(P_\mu\mathcal{S}P_\mu) = 0$ :

$$P_1\mathcal{S}\mathcal{S}\mathcal{H}_1P_1 = P_1\mathcal{S}\left(\sum_l P_lP_l\right)\mathcal{S}\left(\sum_l P_lP_l\right)\mathcal{H}_1P_1 = (P_1\mathcal{S}P_2)(P_2\mathcal{S}P_2)(P_2\mathcal{H}_1P_1) = 0. \quad (4.21)$$

W czwartym rzędzie pojawiają się dwa możliwe procesy: z przejściem przez podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń  $P_1$  i z przejściem przez podprzestrzeń z dwoma podwójnymi obsa-



dzeniami  $P_3$ . Obliczamy postać wszystkich wyrazów pojawiających się w komutatorze:

$$\begin{aligned}
P_1 \mathcal{S}^3 \mathcal{H}_1 P_1 &= (P_1 \mathcal{S} P_2) (P_2 \mathcal{S} P_1) (P_1 \mathcal{S} P_2) (P_2 \mathcal{H}_1 P_1) + (P_1 \mathcal{S} P_2) (P_2 \mathcal{S} P_3) (P_3 \mathcal{S} P_2) (P_2 \mathcal{H}_1 P_1) \\
&= \frac{1}{(U + \epsilon_f)^3} (-i P_1 \mathcal{H}_1 P_2) (i P_2 \mathcal{H}_1 P_1) (-i P_1 \mathcal{H}_1 P_2) (P_2 \mathcal{H}_1 P_1) \\
&\quad + \frac{1}{(U + \epsilon_f)^3} (-i P_1 \mathcal{H}_1 P_2) (-i P_2 \mathcal{H}_1 P_3) (i P_3 \mathcal{H}_1 P_2) (P_2 \mathcal{H}_1 P_1) \\
&= -\frac{i}{(U + \epsilon_f)^3} (P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 + P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1). \tag{4.22}
\end{aligned}$$

$$P_1 \mathcal{S}^2 \mathcal{H}_1 \mathcal{S} P_1 = \frac{i}{(U + \epsilon_f)^3} (P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 - P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1), \tag{4.23}$$

$$P_1 \mathcal{S} \mathcal{H}_1 \mathcal{S}^2 P_1 = -\frac{i}{(U + \epsilon_f)^3} (P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 - P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1), \tag{4.24}$$

$$P_1 \mathcal{H}_1 \mathcal{S}^3 P_1 = \frac{i}{(U + \epsilon_f)^3} (P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 + P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1). \tag{4.25}$$

Łącząc odpowiednio wyżej policzone wyrazy, uzyskujemy czwarty rząd:

$$\begin{aligned}
P_1 [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]]] P_1 &= P_1 \mathcal{S}^3 \mathcal{H}_1 P_1 - 3 P_1 \mathcal{S}^2 \mathcal{H}_1 \mathcal{S} P_1 + 3 P_1 \mathcal{S} \mathcal{H}_1 \mathcal{S}^2 P_1 - P_1 \mathcal{H}_1 \mathcal{S}^3 P_1 \\
&= \frac{-8i}{(U + \epsilon_f)^3} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \\
&\quad + \frac{4i}{(U + \epsilon_f)^3} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1. \tag{4.26}
\end{aligned}$$

Jak widać w czwartym rzędzie pojawił się proces  $P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1$ , w którym wirtualny przeskok dwa razy tworzy stan podwójnie obsadzony oraz proces  $P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1$ , który odpowiada sekwencji przeskoku, gdzie kolejno są tworzone podprzestrzenie: bez podwójnych obsadzeń  $\rightarrow$  z jednym podwójnym obsadzeniem  $\rightarrow$  z dwoma  $\rightarrow$  z jednym podwójnym obsadzeniem  $\rightarrow$  bez podwójnych obsadzeń. Podstawiając wyrażenia (4.20), (4.21) (4.26) do (4.18) dostajemy szukany hamiltonian efektywny:

$$\begin{aligned}
P_1 \tilde{\mathcal{H}} P_1 &\approx P_1 \mathcal{H}_0 P_1 - \frac{1}{U + \epsilon_f} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \\
&\quad + \frac{1}{(U + \epsilon_f)^3} \left( P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 - \frac{1}{2} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \right) \tag{4.27}
\end{aligned}$$

Całkowity hamiltonian to  $\sum_l P_l \tilde{\mathcal{H}} P_l$ , jednak w tej pracy zawężymy się do najbardziej interesującej części, czyli hamiltonianu zrzutowanego na przestrzeń bez podwójnych obsadzeń (4.27). Tą ogólną postać hamiltonianu efektywnego omówimy następnie w szczegółach, gdyż można ją następnie zastosować do opisu stanów elektronowych z uwzględnieniem efektów dynamicznych wyższego rzędu, a także do określenia energii stanu podstawowego dla różnych możliwych faz magnetycznych i nadprzewodzących.

## Rozdział 5

# Drugi rząd rozwinięcia perturbacyjnego: oddziaływanie typu Kondo i resztkowa hybrydyzacja stanów

Chcemy wyznaczyć dokładną postać wyrazu  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ . Część hamiltonianu, która odpowiada przejściu z podprzestrzeni o jednym podwójnym obsadzeniu do podprzestrzeni bez takich obsadzeń, to:

$$P_1\mathcal{H}_1P_2 = \sum_{im\sigma} V_{im} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, \quad (5.1)$$

natomiast proces odwrotny jest sprzężeniem hermitowskim wyrażenia (5.1):

$$P_2\mathcal{H}_1P_1 = \sum_{im\sigma} V_{im}^* N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}. \quad (5.2)$$

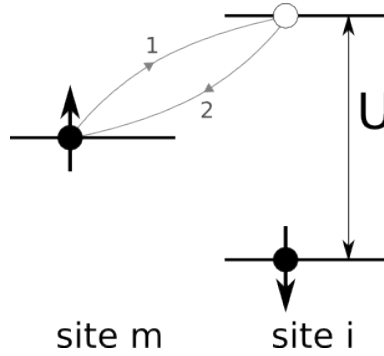
Korzystając z (5.1) i (5.2) możemy policzyć:

$$P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1 = \sum_{\substack{im\sigma \\ n\sigma'}} V_{im} V_{in}^* N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger c_{n\sigma'} \quad (5.3)$$

$$= \sum_{imn\sigma} V_{im} V_{in}^* \left( c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger c_{n\sigma} + c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger c_{n\bar{\sigma}} \right), \quad (5.4)$$

gdzie rozpisano sumę po spinach  $\sigma'$  dla  $\sigma' = \pm\sigma$ . Korzystamy z reguł antykomutacji pomiędzy operatorami kreacji i anihilacji  $a_{i\sigma}$ ,  $c_{m\sigma}$ ,  $a_{i\sigma}^\dagger$ ,  $c_{m\sigma}^\dagger$  (A.1)-(A.7). Wykonujemy sumę po spinach  $\sigma$ , rozpisując osobno przypadek procesu dwuwęzłowego, gdy  $m = n$  i trójwęzłowego, gdy  $m \neq n$ . Dodatkowo korzystamy ze zdefiniowanych w dodatku A operatorów spinowych i zliczania cząstek.

1. Proces dwuwęzłowy został symbolicznie przedstawiony na rysunku 5.1. Wykonujemy sumę po spinach  $\sigma$ :

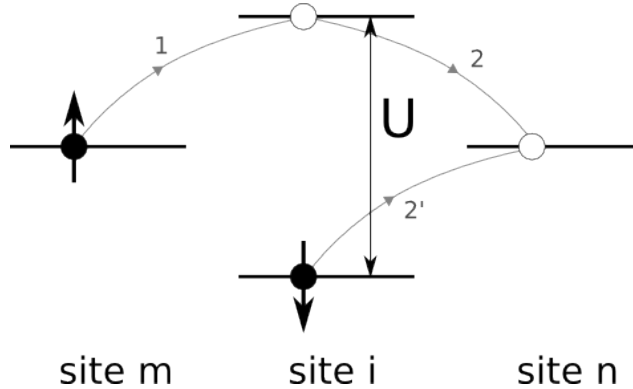


**Rysunek 5.1.** Proces dwuwzłowy w drugim rzędzie rozwinięcia.

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma} \left( c_{m\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} + c_{m\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} c_{m\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{\sigma} n_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} = \sum_{\sigma} \left( \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} - \sigma S_i^z \right) - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} \\
&= \sum_{\sigma} \left( \frac{n_m \nu_i}{4} + \frac{\sigma}{2} s_m^z \nu_i - \frac{\sigma}{2} n_m S_i^z - s_m^z S_i^z - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} \right) = \frac{n_m \nu_i}{2} - 2\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.5)
\end{aligned}$$

Wyrażenie to opisuje antyferromagnetyczne oddziaływanie wymiany (typu Kondo) pomiędzy elektronami  $a$  i  $c$ .

2. Proces trójwzłowy:



**Rysunek 5.2.** Proces trójwzłowy w drugim rzędzie rozwinięcia.

$$\left( c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} + c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\bar{\sigma}} a_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} \right) = \left( c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} - c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\bar{\sigma}} S_i^{\bar{\sigma}} \right) \quad (5.6)$$

Jest to proces przeskoku elektronu w paśmie przewodnictwa pomiędzy węzłami  $m$  i  $n$  poprzez pośredni stan  $i$  z odwróceniem spinu na węźle atomowym (wyraz  $c_{m\sigma}^\dagger c_{n\bar{\sigma}} S_i^\sigma$ ) lub bez ( $c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}}$ ).

Podsumowując, wyrazy w drugim rzędzie w rozwinięciu (4.27) mają postać:

$$-\frac{1}{U + \epsilon_f} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 = \sum_{im} \frac{2|V_{im}|^2}{U + \epsilon_f} \left( \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{n_m \nu_i}{4} \right) + \sum'_{im\sigma} \frac{V_{im} V_{in}^*}{U + \epsilon_f} \left( c_{m\sigma}^\dagger c_{n\bar{\sigma}} S_i^\sigma - c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \right) \quad (5.7)$$

i opisują procesy przedstawione na rysunkach 5.1 i 5.2

Możemy więc zapisać hamiltonian  $P_1 \tilde{\mathcal{H}} P_1$  w rozwinięciu do drugiego rzędu:

$$P_1 \tilde{\mathcal{H}} P_1 = \sum'_{mn\sigma} t_{mn} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} N_{i\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \sum_{im\sigma} \left( V_{im} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + H.c. \right) + \sum_{im} \frac{2|V_{im}|^2}{U + \epsilon_f} \left( \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{n_m \nu_i}{4} \right) + \sum'_{im\sigma} \frac{V_{im} V_{in}^*}{U + \epsilon_f} \left( c_{m\sigma}^\dagger c_{n\bar{\sigma}} S_i^\sigma - c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \right). \quad (5.8)$$

Jak widać niecały wyraz hybrydyzacyjny w (3.11) został przetransformowany, jedynie część odpowiedzialna za procesy wysokoenergetyczne. W wyrażeniu (5.8) pozostał wyraz  $\sum_{im\sigma} \left( V_{im} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + H.c. \right)$ , który nazywamy hybrydyzacją resztkową. Będzie ona prowadziła do przeskoków elektronów  $4f$  pomiędzy węzłami. W związku z tym liczba elektronów związanych z atomem  $\sum_i N_i$  nie będzie zachowana, jedynie liczba wszystkich elektronów  $n_i^{(e)} = N_i + n_i$  nie będzie się zmieniać.

W drugim rzędzie rozwinięcia otrzymaliśmy wyraz z oddziaływaniem typu Kondo pomiędzy elektronami  $a$  i  $c$ :  $\sum_{im} 2|V_{im}|^2 / (U + \epsilon_f) (\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - n_m \nu_i / 4)$ . Stała sprzężenia w tym oddziaływaniu wynosi:  $J_{im}^K = 2|V_{im}|^2 / (U + \epsilon_f)$  i jest różna od tej zaproponowanej w transformacji Schrieffera-Wolffa. Więcej o różnicach pomiędzy tymi transformacjami znajduje się w dodatku B.

Ostatni wyraz w (5.8) odpowiada procesowi przeskoku elektronu w paśmie przewodnictwa pomiędzy węzłami  $m$  i  $n$  przez pośredni węzeł  $i$  bez lub z odwróceniem spinu na węźle atomowym.

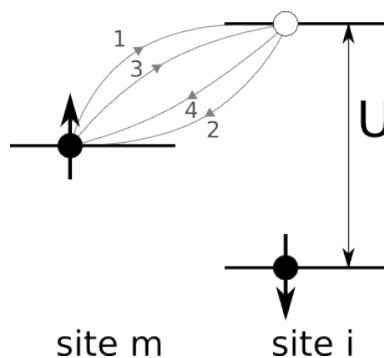
## Rozdział 6

# Czwarty rząd rozwinięcia perturbacyjnego: oddziaływanie kinetycznej wymiany typu $f$ - $f$

W tym rozdziale wyprowadzimy postać czwartego rzędu rozwinięcia zrzutowanego hamiltonianu efektywnego (4.27). W tym przypadku mamy dwa możliwe procesy: z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$  oraz z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń z dwoma podwójnymi obsadzeniami  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_3\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ . Omówimy je po kolei.

### 6.1 Proces dwuwęzłowy.

Na początek zajmiemy się najprostszym przypadkiem, gdy elektron przeskakuje pomiędzy dwoma węzłami, co zostało przedstawione na rysunku 6.1. Jest to proces z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ . Zapisujemy po-



**Rysunek 6.1.** Jedyne możliwy proces dwuwęzłowy w czwartym rzędzie rozwinięcia.

stać tego procesu:

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{i\bar{m}\sigma \\ \sigma'\sigma''\sigma'''}} |V_{im}|^4 \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} N_{i\bar{\sigma}''} c_{m\sigma''}^\dagger a_{i\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'''} a_{i\sigma'''}^\dagger c_{m\sigma'''} \right) \\ &= \sum_{i\bar{m}\sigma\sigma'} |V_{im}|^4 (n_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} - s_{m\sigma} S_{i\bar{\sigma}}) (n_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} - s_{m\sigma'} S_{i\bar{\sigma}'}), \end{aligned} \quad (6.1)$$

a następnie rozpisujemy sumę po spinach  $\sigma' = \pm\sigma$ :

$$\begin{aligned} & \left( c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} - c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\sigma} \right) \cdot \left( c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} - c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} a_{i\bar{\sigma}'}^\dagger a_{i\sigma'} \right) \\ &= c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} + c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} \\ & \quad + c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} + c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Dla każdego z czterech elementów sumy (6.2) wykonujemy sumę po spinach  $\sigma' = \pm\sigma$ :

$$\begin{aligned} & c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} \\ &= \underbrace{c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'}}_{n_{m\sigma}^2 = n_{m\sigma}} \underbrace{(1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'}}_{\nu_{i\bar{\sigma}}^2 = \nu_{i\bar{\sigma}'}} \\ & \quad + \underbrace{c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}}}_{n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}}} \underbrace{(1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) N_{i\sigma}}_{\nu_{i\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} = 0} \\ & \hspace{15em} = n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} & c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} \\ &= c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} - c_{m\sigma}^\dagger \underbrace{c_{m\sigma} c_{m\sigma}}_{=0} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} \\ & \hspace{10em} = c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \underbrace{(1 - N_{i\sigma}) a_{i\sigma}}_{=a_{i\sigma}} \underbrace{N_{i\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}'}^\dagger}_{=a_{i\bar{\sigma}}^\dagger} = -s_m^\sigma S_i^{\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} & c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} (1 - N_{i\sigma'}) N_{i\bar{\sigma}'} \\ &= - \underbrace{c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma}^\dagger}_{=0} c_{m\bar{\sigma}} c_{m\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} + c_{m\sigma}^\dagger \underbrace{c_{m\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}}}_{=c_{m\bar{\sigma}}} a_{i\sigma}^\dagger \underbrace{a_{i\bar{\sigma}}^\dagger (1 - N_{i\bar{\sigma}}) N_{i\sigma}}_{=a_{i\bar{\sigma}}^\dagger} \\ & \hspace{10em} = -c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger \underbrace{a_{i\sigma} N_{i\sigma}}_{=a_{i\sigma}} = -s_m^\sigma S_i^{\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} & c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma'}^\dagger c_{m\bar{\sigma}'} a_{i\sigma'}^\dagger a_{i\bar{\sigma}'} \\ &= - \underbrace{c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma}^\dagger}_{=0} c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} + n_{m\sigma} c_{m\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} \\ & \hspace{10em} = n_{m\sigma} (1 - n_{m\bar{\sigma}}) (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Dodajemy do siebie powyższe wyniki (6.3) - (6.6) i wykonujemy sumę po spinach  $\sigma$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma} (n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} - 2s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} + n_{m\sigma} (1 - n_{m\bar{\sigma}}) (1 - N_{i\sigma}) N_{i\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\sigma} (2n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} - 2s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} - n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}}) \\
&= \sum_{\sigma} \left( 2 \left( \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} - \sigma S_i^z \right) - 2s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} \right) - n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \sum_{\sigma} \nu_{i\sigma} \\
&= \sum_{\sigma=\pm 1} \left( \frac{n_m \nu_i}{2} - \sigma n_m S_i^z + \sigma s_m^z \nu_i - 2\sigma^2 s_m^z S_i^z - 2s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} \right) - n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \\
&= n_m \nu_i - n_m S_i^z + n_m S_i^z + s_m^z \nu_i - s_m^z \nu_i \underbrace{-4s_m^z S_i^z - 2s_m^+ S_i^- - 2s_m^- S_i^+}_{=-4\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i} - n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \\
&= n_m \nu_i - 4\mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i. \tag{6.7}
\end{aligned}$$

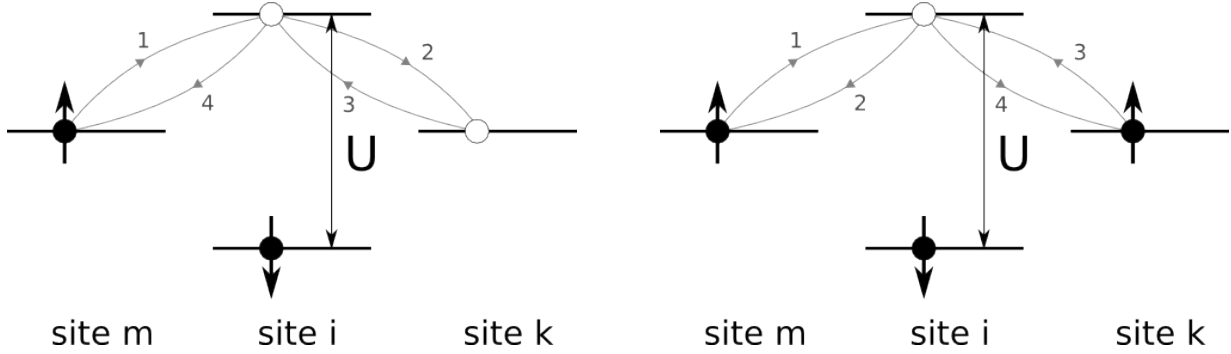
Korzystając z powyższego wyniku (6.7) możemy zapisać ostateczną postać procesu dwuwęzłowego w czwartym rzędzie rozwinięcia:

$$\sum_{im} 4|V_{im}|^4 \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{1}{4} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \right) = \sum_{im} 4|V_{im}|^4 \left( \frac{\tilde{\nu}_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i + \frac{1}{4} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \right). \tag{6.8}$$

Jest to poprawka ferromagnetyczna do efektu Kondo.

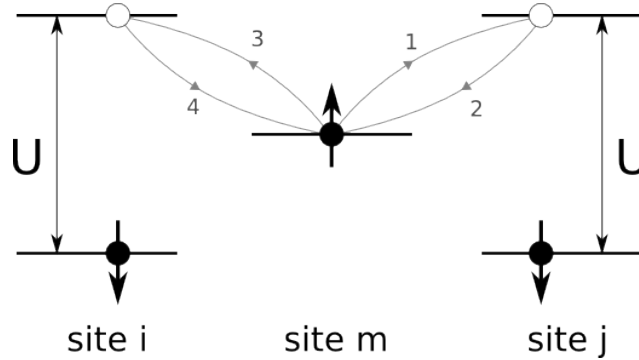
## 6.2 Procesy trójwęzłowe.

Na poniższych rysunkach 6.2 i 6.3 przedstawiono wszystkie możliwe procesy trójwęzłowe.



(a) Proces trójwęzłowy uwzględniający dwa różne węzły  $m \neq k$ , jeden ( $m$ ) obsadzony elektronem w paśmie przewodnictwa, przeskakującym na drugi węzeł  $k$  poprzez węzeł  $i$  obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym.

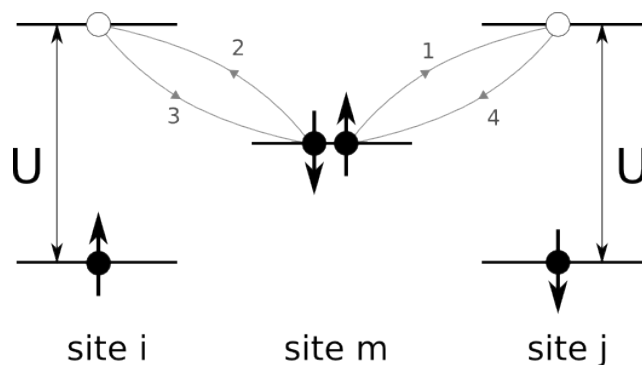
(b) Proces trójwęzłowy uwzględniający dwa różne węzły  $m \neq k$ , każdy obsadzony jednym elektronem w paśmie przewodnictwa, które kolejno przeskakują na węzeł  $i$  obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym.



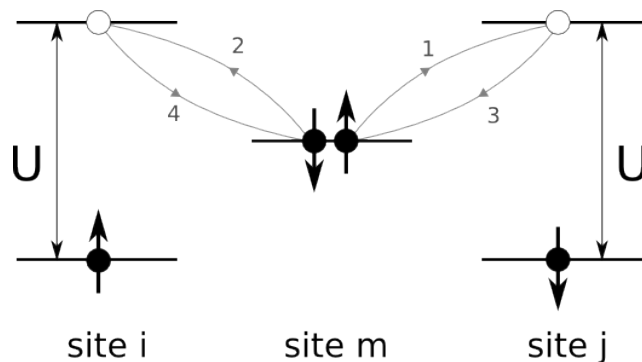
(c) Proces trójwęzłowy uwzględniający dwa różne węzły  $i \neq j$ , każdy obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym oraz jeden elektron na węzle  $m$  w paśmie przewodnictwa przeskakujący na węzły  $i$  i  $j$ .

**Rysunek 6.2.** Procesy trójwęzłowe z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń:  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ .





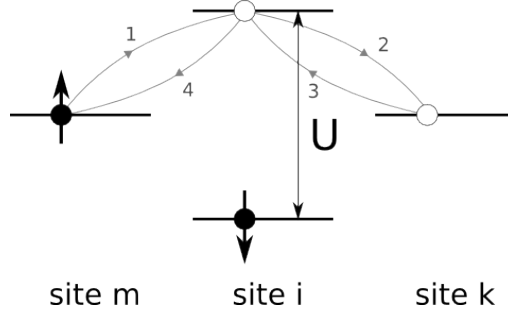
(a) Proces trójwęzłowy uwzględniający dwa różne węzły  $i \neq j$ , każdy obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym oraz jeden elektron na węźle  $m$  w paśmie przewodnictwa przeskakujący na węzły  $i$  i  $j$ .



(b) Proces trójwęzłowy uwzględniający dwa różne węzły  $i \neq j$ , każdy obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym oraz jeden elektron na węźle  $m$  w paśmie przewodnictwa przeskakujący na węzły  $i$  i  $j$ . Od procesu 6.3a różni się jedynie kolejnością przeskoków.

**Rysunek 6.3.** Procesy trójwęzłowe z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń z dwoma podwójnymi obsadzeniami:  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_3\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ .

Najpierw zajmiemy się procesami z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń bez podwójnych obsadzeń:  $P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1\mathcal{H}_1P_2\mathcal{H}_1P_1$ , przedstawionymi na rysunku 6.2.



Proces 6.2a przedstawiony powyżej jeszcze raz oraz uwzględniający dwa różne węzły  $m \neq k$ , jeden ( $m$ ) obsadzony elektronem w paśmie przewodnictwa, przeskakującym na drugi węzeł  $k$  poprzez węzeł  $i$  obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym, zapisujemy jako:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''} N_{i\bar{\sigma}'''} c_{m\sigma'''}^\dagger a_{i\sigma'''} N_{i\bar{\sigma}''} a_{i\sigma''}^\dagger c_{k\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'} c_{k\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} \right) \left( N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \right) \\
& \quad \left( c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \right) \\
&= \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} \right) \left( N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \right. \\
& \quad \left. + N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} + \underbrace{N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{a_{i\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\bar{\sigma}}=0} \right. \\
& \quad \left. + \underbrace{N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}}}_{a_{i\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\bar{\sigma}}=0} \right) \\
&= \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \right. \\
& \quad \left. + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \right). \quad (6.9)
\end{aligned}$$

W pierwszym kroku dla każdego ze spinów  $\sigma'''$ ,  $\sigma''$  oraz  $\sigma'$  wykonano sumę po  $\pm\sigma$ . Przekształcamy każdy z elementów sumy (6.9):

$$\begin{aligned}
& N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= n_{m\sigma} (1 - n_{k\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger = n_{m\sigma} (1 - n_{k\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) \quad (6.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \\
&= s_m^\sigma (1 - n_{k\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger = -s_m^\sigma S_i^{\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) \quad (6.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
& = s_m^{\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger = -s_m^{\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) S_i^\sigma
\end{aligned} \tag{6.12}$$

$$\begin{aligned}
& N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \\
& = n_{m\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger = n_{m\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) N_{i\sigma} (1 - N_{i\bar{\sigma}})
\end{aligned} \tag{6.13}$$

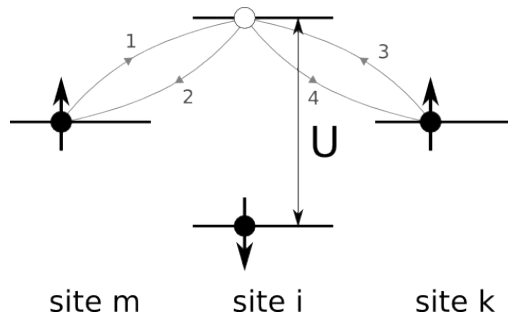
Wykonujemy sumę po spinach  $\sigma$  w wyrażeniu (6.9), korzystając z policzonych wcześniej elementów (6.10) - (6.13).

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma} (n_{m\sigma} (1 - n_{k\sigma}) \nu_{i\bar{\sigma}} - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) - s_m^{\bar{\sigma}} S_i^{\sigma} (1 - n_{k\sigma}) + n_{m\bar{\sigma}} (1 - n_{k\sigma}) \nu_{i\sigma}) \\
& = \sum_{\sigma} (1 - n_{k\sigma}) (n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} + n_{m\bar{\sigma}} \nu_{i\sigma} - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} - s_m^{\bar{\sigma}} S_i^{\sigma}) \\
& = \sum_{\sigma} (1 - n_{k\sigma}) \left( \left( \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} - \sigma S_i^z \right) + \left( \frac{n_m}{2} - \sigma s_m^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} + \sigma S_i^z \right) \right. \\
& \quad \left. - s_m^{\sigma} S_i^{\bar{\sigma}} - s_m^{\bar{\sigma}} S_i^{\sigma} \right) = (1 - n_{k\uparrow} + 1 - n_{k\downarrow}) \left( 2 \frac{n_m \nu_i}{4} - 2 \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right) \\
& = 4 \left( 1 - \frac{n_k}{2} \right) \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right)
\end{aligned} \tag{6.14}$$

Ostatecznie proces przedstawiony na rysunku 6.2a możemy zapisać w następującej formie:

$$\sum_{imk} 4 |V_{im}|^2 |V_{ik}|^2 \left( 1 - \frac{n_k}{2} \right) \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right) \tag{6.15}$$

Innym procesem trójwęzłowym z pośrednim przejściem przez podprzestrzeń  $P_1$  jest ten przedstawiony na rysunku 6.2b. Uwzględnia on dwa różne węzły  $m \neq k$ , każdy obsadzony jednym elektronem w paśmie przewodnictwa, które kolejno przeskakują na węzeł  $i$  obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym.



Proces ten możemy zapisać jako:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma' \sigma'' \sigma'''} N_{i\bar{\sigma}'''} c_{k\sigma'''}^\dagger a_{i\sigma'''} N_{i\bar{\sigma}''} a_{i\sigma''}^\dagger c_{k\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'} c_{m\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} \right) \left( N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \right) \\
&\quad \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \right) \\
&= \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} + N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \right. \\
&\quad \left. + N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} \right) \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \right) \\
&= N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \underbrace{N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{a_{i\sigma}^\dagger N_{i\sigma} = 0} \\
&\quad + \underbrace{N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{a_{i\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\bar{\sigma}} = 0} + N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&\quad + N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + \underbrace{N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{a_{i\sigma}^\dagger N_{i\sigma} = 0} \\
&\quad + \underbrace{N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{a_{i\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\bar{\sigma}} = 0} + N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \quad (6.16)
\end{aligned}$$

Podobnie jak dla poprzedniego procesu trójwęzłowego przekształcamy poszczególne niezerowe elementy sumy (6.16):

$$\begin{aligned}
N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\bar{\sigma}} \left( 1 - a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) a_{i\sigma} a_{i\sigma}^\dagger \\
&= n_{k\sigma} n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \quad (6.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{k\sigma}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\sigma} a_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger \\
&= s_k^\sigma s_m^{\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} \quad (6.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\sigma} c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger \\
&= -s_k^{\bar{\sigma}} n_{m\sigma} S_i^\sigma \quad (6.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{i\sigma} c_{k\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{k\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\sigma} a_{i\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger \\
&= -n_{k\bar{\sigma}} s_m^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma \quad (6.20)
\end{aligned}$$

I korzystając z wykonanych przekształceń (6.17) - (6.20), sumujemy po spinach  $\sigma$  w wyrażeniu (6.16):

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma} (n_{k\sigma} n_{m\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} + s_k^{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} - s_k^{\bar{\sigma}} n_{m\sigma} S_i^{\sigma} - n_{k\bar{\sigma}} s_m^{\bar{\sigma}} S_i^{\sigma}) \\
&= \sum_{\sigma} \left( \frac{\nu_i}{2} - \sigma S_i^z \right) \left( \left( \frac{n_k}{2} + \sigma s_k^z \right) \left( \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \right) + s_k^{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}} \right) \\
&\quad - \sum_{\sigma} S_i^{\sigma} \left( \left( \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \right) s_k^{\bar{\sigma}} + \left( \frac{n_k}{2} - \sigma s_k^z \right) s_m^{\bar{\sigma}} \right) \\
&= \frac{\nu_i}{2} \left( 2 \frac{n_k n_m}{4} + 2 s_k^z s_m^z + s_k^+ s_m^- + s_k^- s_m^+ \right) + \underbrace{\sum_{\sigma} \sigma \frac{\nu_i}{2} \left( s_k^z \frac{n_m}{2} + \frac{n_k}{2} s_m^z \right)}_{=0} \\
&\quad - \underbrace{\sum_{\sigma} \sigma S_i^z \left( \frac{n_k n_m}{4} + s_k^z s_m^z \right)}_{=0} - \sum_{\sigma} \left( \frac{n_m}{2} (S_i^z s_k^z + S_i^{\sigma} s_k^{\bar{\sigma}}) + \frac{n_k}{2} (S_i^z s_m^z + S_i^{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}}) \right) \\
&\quad - \sum_{\sigma} \sigma (S_i^{\sigma} (s_k^{\bar{\sigma}} s_m^z - s_k^z s_m^{\bar{\sigma}}) + S_i^z s_k^{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}}) \\
&= \nu_i \left( \frac{n_m n_k}{4} + \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_k \right) - n_m \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_k - n_k \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m + 2i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k), \tag{6.21}
\end{aligned}$$

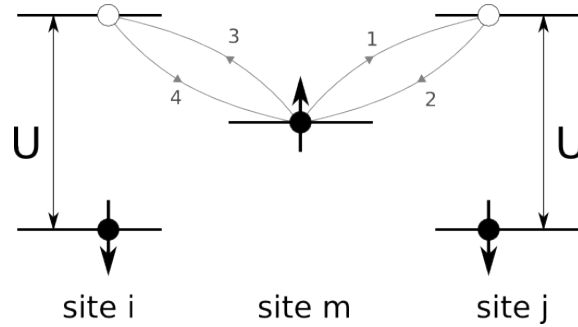
Prostym rachunkiem można pokazać, że  $\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k)$  zapisane na składowych ma postać:

$$\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k) = \frac{1}{2i} \left( S_i^+ (s_k^z s_m^- - s_k^- s_m^z) + S_i^- (s_k^+ s_m^z - s_k^z s_m^+) + S_i^z (s_k^- s_m^+ - s_k^+ s_m^-) \right) \tag{6.22}$$

Ostatecznie proces przedstawiony na rysunku 6.2b można zapisać jako:

$$\sum_{imk} |V_{im}|^2 |V_{ik}|^2 \left( \nu_i \left( \frac{n_m n_k}{4} + \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_k \right) - n_m \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_k - n_k \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m + 2i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k) \right) \tag{6.23}$$

Kolejnym procesem trójwęzłowym, który chcemy policzyć, jest ten przedstawiony na rysunku 6.2c.



Uwzględnia on dwa różne węzły  $i \neq j$  obsadzone jednym elektronem w stanie atomowym oraz jeden elektron w paśmie przewodnictwa na węzle  $m$  przeskakujący na węzły  $i$  i  $j$ . Zapisujemy jego postać:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''} N_{j\bar{\sigma}'''} c_{m\sigma'''}^\dagger a_{j\sigma'''} N_{j\bar{\sigma}''} a_{j\sigma''}^\dagger c_{m\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'} c_{m\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= \sum_{\sigma} \left( N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} \right) \left( N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} \right) \\
&\quad \cdot \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} \right) N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= \sum_{\sigma} \left( N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \right. \\
&\quad + \underbrace{N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\sigma} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{(c_{m\sigma})^2=0} \\
&\quad + \underbrace{N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{(c_{m\sigma}^\dagger)^2=0} \\
&\quad + N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&\quad + N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&\quad + \underbrace{N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma}}_{(c_{m\sigma})^2=0} \\
&\quad + N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&\quad \left. + N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \right) \quad (6.24)
\end{aligned}$$

Rozpisujemy każdy niezerowy element powyższej sumy (6.24) i przekształcamy:

$$\begin{aligned}
& N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
&= c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{j\bar{\sigma}} (1 - N_{j\sigma}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) = n_{m\sigma} \nu_{j\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} \quad (6.25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\sigma} a_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger N_{i\sigma} a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger \\
&= n_{m\sigma} (1 - n_{m\bar{\sigma}}) S_j^\sigma S_i^\sigma \quad (6.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\sigma} c_{m\sigma}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} a_{j\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) \\
&= -s_m^{\bar{\sigma}} S_j^\sigma \nu_{i\bar{\sigma}} \quad (6.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\sigma} a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} \\
= c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma} N_{j\sigma} (1 - N_{j\bar{\sigma}}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) = n_{m\bar{\sigma}} n_{m\sigma} \nu_{j\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \quad (6.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{j\sigma}c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\sigma}a_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} N_{i\sigma}c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}}a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} &= c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger c_{m\sigma} N_{j\sigma} (1 - N_{j\bar{\sigma}}) a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma}^\dagger \\
&= -s_m^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma \nu_{j\sigma} \quad (6.29)
\end{aligned}$$

Korzystamy z wyników (6.25) - (6.29) przy sumowaniu po spinach  $\sigma$  w wyrażeniu (6.24). Dodatkowo zastosujemy tożsamość  $n_{m\sigma} = n_{m\sigma}(1 - n_{m\bar{\sigma}}) + n_{m\sigma}n_{m\bar{\sigma}}$ :

$$\begin{aligned}
&\sum_{\sigma} \left( n_{m\sigma} \nu_{j\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} + n_{m\sigma} (1 - n_{m\bar{\sigma}}) S_j^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma + n_{m\bar{\sigma}} n_{m\sigma} \nu_{j\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} - s_m^{\bar{\sigma}} S_j^\sigma \nu_{i\bar{\sigma}} - s_m^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma \nu_{j\sigma} \right) \\
&= \sum_{\sigma} n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} (\nu_{j\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} + \nu_{j\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}}) + \sum_{\sigma} n_{m\sigma} (1 - n_{m\bar{\sigma}}) (\nu_{j\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} + S_j^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma) \\
&\quad - \sum_{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}} (S_j^\sigma \nu_{i\bar{\sigma}} + S_i^\sigma \nu_{j\sigma}) \\
&= n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \sum_{\sigma} (\nu_{j\bar{\sigma}} \nu_{i\bar{\sigma}} + \nu_{j\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}}) + \sum_{\sigma} \left( \frac{\tilde{\nu}_m}{2} + \sigma s_m^z \right) \left( \left( \frac{\nu_j}{2} - \sigma S_j^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} - S_i^z \right) + S_j^{\bar{\sigma}} S_i^\sigma \right) \\
&\quad - \sum_{\sigma} s_m^{\bar{\sigma}} \left( S_j^\sigma \left( \frac{\nu_i}{2} - S_i^z \right) + S_i^\sigma \left( \frac{\nu_j}{2} + \sigma S_j^z \right) \right) \\
&= n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \sum_{\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \nu_j + \sum_{\sigma} \frac{\tilde{\nu}_m}{2} \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + S_i^z S_j^z + S_i^\sigma S_j^{\bar{\sigma}} \right) \\
&\quad - \sum_{\sigma} \left( s_m^z \left( S_i^z \frac{\nu_j}{2} + \frac{\nu_i}{2} S_j^z \right) + s_m^{\bar{\sigma}} \left( S_i^\sigma \frac{\nu_j}{2} + \frac{\nu_i}{2} S_j^\sigma \right) \right) \\
&+ \sum_{\sigma} \sigma \left( -\frac{\tilde{\nu}_m}{2} \left( S_i^z \frac{\nu_j}{2} + \frac{\nu_i}{2} S_j^z \right) + s_m^z \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + S_i^z S_j^z + S_i^\sigma S_j^{\bar{\sigma}} \right) + s_m^{\bar{\sigma}} (S_j^\sigma S_i^z - S_j^z S_i^\sigma) \right) \\
&= n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \nu_j + \tilde{\nu}_m \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) - \nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j - \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i + 2i \mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i), \quad (6.30)
\end{aligned}$$

gdzie  $\mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i)$  rozpisane na składowych ma postać:

$$\mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i) = s_m^z (S_j^- S_i^+ - S_j^+ S_i^-) + s_m^- (S_j^+ S_i^z - S_j^z S_i^+) + s_m^+ (S_j^z S_i^- - S_j^- S_i^z) \quad (6.31)$$

Ostatecznie po wykonaniu sumy po spinach proces trójwęzłowy przedstawiony na rysunku 6.2c ma postać:

$$\sum_{ijm} |V_{im}|^2 |V_{jm}|^2 \left( n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \nu_j + \tilde{\nu}_m \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \right) - \nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j - \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i + 2i \mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i) \right). \quad (6.32)$$

Jeśli przyjmiemy, że  $\tilde{n}_c = \langle n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \rangle = \langle n_m \rangle^2 / 4$ , pierwsze dwa wyrazy (6.32) możemy przybliżyć do następującej postaci:

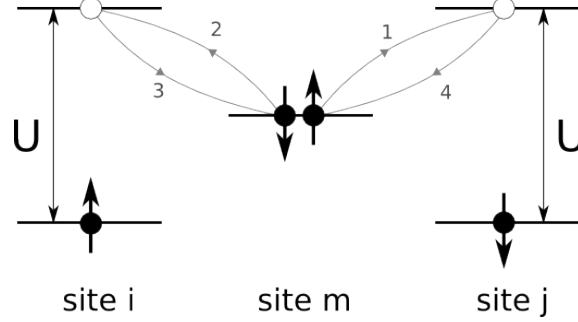
$$n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \nu_j + \tilde{\nu}_m \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \right) \approx \frac{\tilde{n}_c}{4} \nu_i \nu_j + \tilde{n}_c \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \right) = \frac{1}{2} (\nu_i \nu_j + 2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) \quad (6.33)$$

Z kolei  $\nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j + \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i$  jest międzywęzłowym oddziaływaniem typu Kondo, który w przybliżeniu wynosi:

$$-\nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j - \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \approx -2n_f \sum_{mij} \mathbf{s}_m (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) \quad (6.34)$$

Ostatni wyraz  $2i\mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i)$  to oddziaływanie Działoszyńskiego-Moriya.

Teraz zajmiemy się procesami trójwęzłowymi z przejściem przez podprzestrzeń z dwoma podwójnymi obsadzeniami ( $P_1 H_1 P_2 H_1 P_3 H_1 P_2 H_1 P_1$ ), przedstawionymi na rysunkach 6.3a i 6.3b. Oba uwzględniają dwa różne węzły  $i \neq j$ , każdy obsadzony jednym elektronem w stanie atomowym oraz jeden elektron na węźle  $m$  w paśmie przewodnictwa przeskakujący na węzły  $i$  i  $j$ . Procesy różnią się kolejnością przeskoków. Zapiszmy pierwszy proces z rysunku 6.3a:



$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \left( N_{i\bar{\sigma}''} c_{m\sigma''}^\dagger a_{i\sigma''} N_{j\bar{\sigma}'} c_{m\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) \\ &= \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} \right) \left( N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} \right) N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \\ &= \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} \right) N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \end{aligned} \quad (6.35)$$

Rozpisujemy każdy z elementów sumy (6.35):

$$N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} = n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} N_{j\sigma} (1 - N_{j\bar{\sigma}}) N_{i\bar{\sigma}} (1 - N_{i\sigma}) \quad (6.36)$$

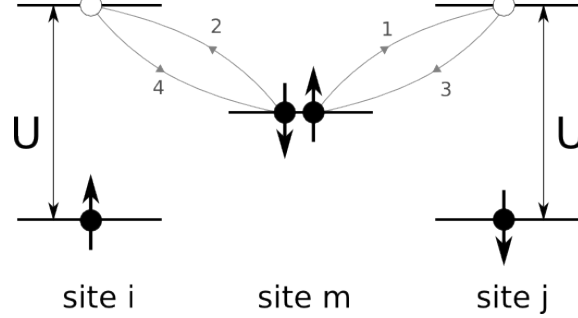
$$N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} N_{j\bar{\sigma}} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} = -n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} S_j^\sigma S_i^\sigma \quad (6.37)$$

Wstawiamy wyniki (6.36) i (6.37) do (6.35) i sumujemy po spinach  $\sigma$

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma} \left( N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} + N_{i\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{j\sigma} \right) N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \\ &= \sum_{\sigma} \left( n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} \nu_{j\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} - n_{m\sigma} n_{m\bar{\sigma}} S_j^\sigma S_i^\sigma \right) \\ &= n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \sum_{\sigma} \left( \left( \frac{\nu_j}{2} + \sigma S_j^z \right) \left( \frac{\nu_i}{2} - \sigma S_i^z \right) - S_j^\sigma S_i^\sigma \right) = 2n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \end{aligned} \quad (6.38)$$



Ostatni proces trójwęzłowy przedstawiony na rysunku 6.3b możemy zapisać jako:



$$\sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \left( N_{j\bar{\sigma}''} c_{m\sigma''}^\dagger a_{j\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'} c_{m\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) \quad (6.39)$$

Widać, że wynik będzie taki sam jak w przypadku poprzedniego procesu trójwęzłowego (6.38).

$$\sum_{\sigma\sigma'\sigma''} \left( N_{j\bar{\sigma}''} c_{m\sigma''}^\dagger a_{j\sigma''} N_{i\bar{\sigma}'} c_{m\sigma'}^\dagger a_{i\sigma'} N_{j\sigma} c_{m\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} N_{i\bar{\sigma}} c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) = 2n_{m\uparrow}n_{m\downarrow} \left( \frac{\nu_i\nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \quad (6.40)$$

Łącznie procesy trójwęzłowe z przejściem przez podprzestrzeń z dwoma podwójnymi obładzeniami  $P_3$  możemy zapisać w formie:

$$P_1 H_1 P_2 H_1 P_3 H_1 P_2 H_1 P_1 = \sum_{ijm} 4|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2 n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \left( \frac{\nu_i\nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right). \quad (6.41)$$

Jeżeli  $\tilde{n}_c = \langle n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \rangle = \langle n_m \rangle^2 / 4$ , to (6.41) możemy przybliżyć do postaci:

$$P_1 H_1 P_2 H_1 P_3 H_1 P_2 H_1 P_1 = \sum_{ijm} 4|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2 \tilde{n}_c \left( \frac{\nu_i\nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right). \quad (6.42)$$

Wyraz ten odpowiada za oddziaływanie wymianny Andersona, jedyny niezerowy wyraz czwartego rzędu, gdy pasmo przewodnictwa jest pełne.

### 6.3 Postać czwartego rzędu rozwinięcia.

Podsumowując ten rozdział, czwarty rząd w rozwinięciu (4.27), uwzględniający procesy dwu- i trójwęzłowe, możemy zapisać za pomocą wyników (6.8), (6.15), (6.23), (6.32), (6.41) w

następującej formie:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{(U + \epsilon_f)^3} \left( P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 - \frac{1}{2} P_1 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_3 \mathcal{H}_1 P_2 \mathcal{H}_1 P_1 \right) \\
&= \sum_{im} \frac{4|V_{im}|^4}{(U + \epsilon_f)^3} \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{1}{4} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \right) \\
&+ \sum_{imk} \frac{4|V_{im}|^2 |V_{ik}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( 1 - \frac{n_k}{2} \right) \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right) \\
&+ \sum_{imk} \frac{|V_{im}|^2 |V_{ik}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( \nu_i \left( \frac{n_m n_k}{4} + \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_k \right) - n_m \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_k - n_k \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m + 2i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k) \right) \\
&+ \sum_{ijm} \frac{|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \nu_j + \tilde{\nu}_m \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) - \nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j - \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right. \\
&\quad \left. + 2i \mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i) \right) - \frac{1}{2} \sum_{ijm} \frac{4|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \quad (6.43)
\end{aligned}$$

# Rozdział 7

## Podsumowanie wyników

Podsumowując obliczenia dokonane w poprzednich trzech rozdziałach, otrzymujemy szukaną postać hamiltonianu efektywnego (4.27). Korzystamy z wyników z końców rozdziału 5 i 6: (5.7) oraz (6.43).

$$\begin{aligned}
P_1 \tilde{\mathcal{H}} P_1 = & \sum'_{mn\sigma} t_{mn} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} N_{i\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow} + \sum_{im\sigma} (V_{im} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + H.c.) \\
& + \sum_{im} \frac{2|V_{im}|^2}{U + \epsilon_f} \left( \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{n_m \nu_i}{4} \right) + \sum'_{imn\sigma} \frac{V_{im} V_{in}^*}{U + \epsilon_f} \left( c_{m\sigma}^\dagger c_{n\bar{\sigma}} S_i^{\bar{\sigma}} - c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} \nu_{i\bar{\sigma}} \right) \\
& + \sum_{im} \frac{4|V_{im}|^4}{(U + \epsilon_f)^3} \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i - \frac{1}{4} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \right) \\
& + \sum_{imk} \frac{4|V_{im}|^2 |V_{ik}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( 1 - \frac{n_k}{2} \right) \left( \frac{n_m \nu_i}{4} - \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right) \\
& + \sum_{imk} \frac{|V_{im}|^2 |V_{ik}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( \nu_i \left( \frac{n_m n_k}{4} + \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_k \right) - n_m \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_k - n_k \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m + 2i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{s}_m \times \mathbf{s}_k) \right) \\
& + \sum_{ijm} \frac{|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} \left( n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \nu_i \nu_j + \tilde{\nu}_m \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) - \nu_i \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_j - \nu_j \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{S}_i \right. \\
& \left. + 2i \mathbf{s}_m \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i) \right) - \frac{1}{2} \sum_{ijm} \frac{4|V_{im}|^2 |V_{jm}|^2}{(U + \epsilon_f)^3} n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \left( \frac{\nu_i \nu_j}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right)
\end{aligned} \tag{7.1}$$

Zasadniczym celem tej pracy było otrzymanie wyrazów czwartego rzędu w zmodyfikowanym rozwinięciu perturbacyjnym oraz oszacowanie renormalizacji oddziaływania antyferromagnetycznej kinetycznej wymiany typu  $f$ - $f$ . Jeśli za typowe parametry modelu uznać następujące przedziały wartości:  $\epsilon_f = -1 \div -2\text{eV}$ ,  $V_{\langle im \rangle} = -0.3 \div -0.5 \text{ eV}$ ,  $U = 5 \div 6 \text{ eV}$ , to

wtedy wartości otrzymanych całek wymiany zmieniają się w przedziale:

$$J_{\langle im \rangle}^K = \frac{2|V_{im}|^2}{U + \epsilon_f} - \frac{4|V_{im}|^4}{(U + \epsilon_f)^3} = 0.036 - 0.16eV = 418 - 1859K \quad (7.2)$$

$$J_{\langle im \rangle}^{(f-f)} = \frac{|V_{im}|^4}{(U + \epsilon_f)^3} = 0.00026 - 0.0093eV = 3 - 108K \quad (7.3)$$

Natomiast efektywna wielkość hybrydyzacji jest silnie zredukowana przez korelacje związane z projekcją podwójnych obsadzeń. W przybliżeniu Gutzwillera [7] hybrydyzacja ma czynnik renormalizacyjny

$$V_{im} \rightarrow \tilde{V}_{im} \equiv q_\sigma^{1/2} V_{im}, \quad (7.4)$$

gdzie  $q_\sigma \equiv (\frac{1-n_f}{1-n_f/2})^{1/2}$ , natomiast  $n_f \equiv \sum_\sigma \langle N_{i\sigma} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) \rangle$ . W granicy ciężkich fermionów  $n_f \rightarrow 1$  hybrydyzacja jest silnie zrenormalizowana.

## Dodatek A

# Algebra operatorów kreacji i anihilacji

Ponieważ model PAM jest opisuje układ dwupasmowy, potrzebujemy dwóch zestawów operatorów kreacji i anihilacji: dla stanów atomowych  $a$  (zlokalizowane elektrony na orbitalach  $4f$ ) oraz dla elektronów z pasma przewodnictwa  $c$  (zdelokalizowane elektrony z wyższych orbitali  $5d, 6s$ ).

Dla elektronów  $4f$  mamy zestaw operatorów fermionowych oznaczonych literą  $a$ , spełniających kanoniczne relacje antykomutacji:

$$\{a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad (\text{A.1})$$

$$\{a_{i\sigma}^\dagger, a_{j\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.2})$$

$$\{a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}\} = 0. \quad (\text{A.3})$$

Analogicznie dla elektronów z pasma przewodnictwa  $c$ :

$$\{c_{m\sigma}, c_{n\sigma'}^\dagger\} = \delta_{mn}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad (\text{A.4})$$

$$\{c_{m\sigma}^\dagger, c_{n\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.5})$$

$$\{c_{m\sigma}, c_{n\sigma'}\} = 0. \quad (\text{A.6})$$

Wszystkie operatory fermionowe typu  $a$  antykomutują z operatorami  $c$ :

$$\{c_{m\sigma}, a_{i\sigma'}\} = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\{c_{m\sigma}^\dagger, a_{i\sigma'}\} = 0, \quad (\text{A.8})$$

$$\{c_{m\sigma}, a_{i\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.9})$$

$$\{c_{m\sigma}^\dagger, a_{i\sigma'}^\dagger\} = 0. \quad (\text{A.10})$$

Definiujemy operatory zliczania cząstek i operatory spinowe. Dla elektronów  $a$  oznaczenia są pisane dużą literą, dla elektronów przewodnictwa  $c$  - małą. Dodatkowo spin odwrotny

oznaczany jest  $\bar{\sigma} = -\sigma$ .

$$N_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, \quad (\text{A.11})$$

$$S_i^+ = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad (\text{A.12})$$

$$S_i^- = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}, \quad (\text{A.13})$$

$$S_i^z = \frac{1}{2} (N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}) \quad (\text{A.14})$$

$$n_{m\sigma} = c_{m\sigma}^\dagger c_{m\sigma}, \quad (\text{A.15})$$

$$s_m^+ = c_{m\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow}, \quad (\text{A.16})$$

$$s_m^- = c_{m\downarrow}^\dagger c_{m\uparrow}, \quad (\text{A.17})$$

$$s_m^z = \frac{1}{2} (n_{m\uparrow} - n_{m\downarrow}). \quad (\text{A.18})$$

Dla wygody wprowadzamy jeszcze operator:

$$\nu_{i\sigma} = N_{i\sigma} (1 - N_{i\bar{\sigma}}). \quad (\text{A.19})$$

Dodatkowo prostym rachunkiem można pokazać, że operator ten spełnia:

$$\nu_{i\sigma} = \frac{\nu_i}{2} + \sigma S_i^z. \quad (\text{A.20})$$

Podobnie dla operatorów zliczania elektronów na konkretnym węźle:

$$N_{i\sigma} = \frac{N_i}{2} + \sigma S_i^z \quad (\text{A.21})$$

$$n_{m\sigma} = \frac{n_m}{2} + \sigma s_m^z \quad (\text{A.22})$$

Łatwo też udowodnić, że wprowadzając sprojektowane operatory fermionowe w postaci:

$$\tilde{f}_{i\sigma} = a_{i\sigma} (1 - N_{i\bar{\sigma}}), \quad (\text{A.23})$$

$$\tilde{f}_{i\sigma}^\dagger = a_{i\sigma}^\dagger (1 - N_{i\bar{\sigma}}), \quad (\text{A.24})$$

możemy zapisać składowe operatora spinu dla elektronu a w postaci:

$$S_i^+ = \tilde{f}_{i\uparrow}^\dagger \tilde{f}_{i\downarrow} = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad (\text{A.25})$$

$$S_i^- = \tilde{f}_{i\downarrow}^\dagger \tilde{f}_{i\uparrow} = a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}, \quad (\text{A.26})$$

$$S_i^z = \frac{1}{2} (\nu_{i\uparrow} - \nu_{i\downarrow}) = \frac{1}{2} (\tilde{f}_{i\uparrow}^\dagger \tilde{f}_{i\uparrow} - \tilde{f}_{i\downarrow}^\dagger \tilde{f}_{i\downarrow}) = \frac{1}{2} (N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}). \quad (\text{A.27})$$

Ostatnie wyrażenia po prawej stronie są niesprojektowane (w reprezentacji wyjściowej hamiltonianu). Całe relacje oznaczają zatem, że operator spinu ma taką samą postać w wersji przed i po projekcji. Nie jest tak np. z częścią  $\nu_i n_m / 4$ .

Po drugie relacje antykomutacji dla operatorów sprojektowanych różnią się od tych dla operatorów wyjściowych (A.1) - (A.3). A mianowicie:

$$\{\tilde{f}_{i\sigma}, \tilde{f}_{j\sigma'}\} = 0, \quad (\text{A.28})$$

$$\{\tilde{f}_{i\sigma}^\dagger, \tilde{f}_{j\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (\text{A.29})$$

$$\{\tilde{f}_{i\sigma}, \tilde{f}_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'} (2S_i^{\bar{\sigma}} - 2N_{i\bar{\sigma}} + N_{i\sigma}N_{i\bar{\sigma}}). \quad (\text{A.30})$$

Oznacza to ich niefermionową naturę, co prowadzi do komplikacji w konkretnych obliczeniach.

# Dodatek B

## Transformacja Schrieffera - Wolffa

**Transformacja Schrieffera - Wolffa** pokazuje, że silne międzyatomowe odpychanie pomiędzy zlokalizowanymi elektronami typu  $4f$  prowadzi do wymiany między spinami  $a$  a elektronami z pasma przewodnictwa. W tym rozdziale powtórzymy obliczenia przeprowadzone oryginalnie przez Schrieffera i Wolffa w pracy [3], gdzie hamiltonian Kondo został wyprowadzony z bardziej ogólnego modelu Andersona (3.11) dla pojedynczej magnetycznej domieszki. Dla ułatwienia będziemy posługiwać się reprezentacją mieszaną: stany typu  $a$  są zapisane w reprezentacji położeniowej, a stany  $c$  - w pędowej. Poza tym rozważymy przypadek sieci periodycznej elektronów zlokalizowanych.

### B.1 Reprezentacja mieszana.

Dzięki dyskretnej transformacji Fouriera możemy przejść z reprezentacji Wanniera do reprezentacji Blocha:

$$\Phi_{cn}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.1})$$

Obliczamy całkę przeskoku w reprezentacji Blocha. Funkcje falowe w reprezentacji pędowej są funkcjami własnymi równania Schrödingera:  $T(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}$ .

$$t_{mn} = \int d^3r \Phi_{cm}^*(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \Phi_{cn}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int d^3r e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_n} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \underbrace{T(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}_{=\epsilon_{\mathbf{k}'}\Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})} \quad (\text{B.2})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_n} \epsilon_{\mathbf{k}'} \underbrace{\int d^3r \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}'}}_{=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \quad (\text{B.3})$$



Podstawiając ten wynik do części kinetycznej hamiltonianu PAM dla elektronów z pasma przewodnictwa:

$$\sum_{\substack{mn\sigma \\ m \neq n}} t_{mn} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} = \sum_{\substack{mn\sigma \\ m \neq n}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (\text{B.4})$$

gdzie operatory kreacji i anihilacji elektronów w paśmie przewodnictwa w reprezentacji pędowej mają postać:

$$c_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} c_{m\sigma}, \quad (\text{B.5})$$

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} c_{m\sigma}^\dagger. \quad (\text{B.6})$$

Podobnie należy przetransformować człon hybrydyzacyjny:

$$\sum_{im\sigma} V_{im} a_{i\sigma}^\dagger c_{m\sigma} + V_{im}^* c_{m\sigma}^\dagger a_{i\sigma} = \sum_{ik\sigma} \tilde{V}_{ik} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \tilde{V}_{ik}^* c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma}. \quad (\text{B.7})$$

Ostatecznie hamiltonian PAM ma postać:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} N_{i\sigma} + U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\sum_{ik\sigma} \tilde{V}_{ik} a_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \tilde{V}_{ik}^* c_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma}}_{\mathcal{H}_1} \quad (\text{B.8})$$

## B.2 Transformacja kanoniczna.

Podobnie jak w rozdziale 4 dokonujemy transformacji kanonicznej:

$$\tilde{\mathcal{H}} = e^{-i\mathcal{S}} \mathcal{H} e^{+i\mathcal{S}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 - i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_0] - i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1] + \frac{i^2}{2} [\mathcal{S}, [\mathcal{S}, \mathcal{H}_0]] + \dots \quad (\text{B.9})$$

i narzucamy warunek taki, by  $\tilde{\mathcal{H}}$  nie zależało liniowo od  $\mathcal{H}_1$ :

$$\mathcal{H}_1 - i[\mathcal{S}, \mathcal{H}_0] = 0, \quad (\text{B.10})$$

gdyż nie interesują nas procesy liniowe w  $\mathcal{H}_1$  (przeskoki pojedynczego elektronu) tylko wirtualne procesy wyższych rzędów, ponieważ zakładamy, że elektrony  $4f$  są zlokalizowane w stanie końcowym. Możemy znaleźć postać operatora  $\mathcal{S}$  z równania (B.10). Ponieważ proces hybrydyzacji ma znacznie mniejszą energię  $|\tilde{V}_{ik}| \ll U, \epsilon_f$ , człon hybrydyzacyjny w hamiltonianie ( $\mathcal{H}_1$ ) możemy traktować jako zaburzenie.

$\mathcal{S}$  jest macierzą hermitowską. Dla uproszczenia obliczeń możemy zapisać:

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_1^\dagger \quad (\text{B.11})$$

i zgadujemy postać operatora  $\mathcal{S}_1$ :

$$\mathcal{S}_1 = -i \sum_{i\mathbf{k}\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right). \quad (\text{B.12})$$

Aby sprawdzić, czy zapisany w ten sposób operator  $\mathcal{S}$  faktycznie spełnia równanie (B.10), należy obliczyć przydatne komutatory:

$$\left[ N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] = -\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.13})$$

$$\left[ (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] = -\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.14})$$

$$\left[ N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, N_{j\sigma'} \right] = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.15})$$

$$\left[ (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, N_{j\sigma'} \right] = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.16})$$

$$\left[ N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, N_{j\uparrow} N_{j\downarrow} \right] = \delta_{ij} N_{i\bar{\sigma}} N_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.17})$$

$$\left[ (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, N_{j\uparrow} N_{j\downarrow} \right] = \delta_{ij} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) N_{j\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.18})$$

Wprowadźmy oznaczenia:

$$\mathcal{H}_0 = \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}}_{\mathcal{H}_c} + \underbrace{\epsilon_f \sum_{i\sigma} N_{i\sigma}}_{\mathcal{H}_a} + \underbrace{U \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}}_{\mathcal{H}_U} \quad (\text{B.19})$$

Teraz dla poszczególnych części hamiltonianu możemy obliczyć komutatory, korzystając z (B.13)–(B.18):

$$\begin{aligned} [\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_c] &= -i \sum_{\substack{i\mathbf{k}\sigma \\ \mathbf{k}'\sigma'}} \left( \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} \left[ N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} \left[ (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] \right) \\ &= i \sum_{i\mathbf{k}\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$[\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_a] = -i \epsilon_f \sum_{i\mathbf{k}\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) \quad (\text{B.21})$$

$$[\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_U] = -iU \sum_{i\mathbf{k}\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.22})$$

Dodając do siebie powyższe wyniki i mnożąc razy  $i$ , otrzymujemy faktycznie  $\mathcal{H}_1$ . W ten sposób sprawdziliśmy, że  $\mathcal{S}$  zaproponowany wzorem (B.12) jest rozwiązaniem równania (B.10).

W następnym kroku chcemy policzyć drugi rząd rozwinięcia, czyli musimy znaleźć dokładną postać komutatora  $[\mathcal{S}, \mathcal{H}_1]$ . Pomocniczo liczymy następujące komutatory:

$$[N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}] = \delta_{ij} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \quad (\text{B.23})$$

$$[(1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}] = -\delta_{ij} \delta_{\sigma'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \quad (\text{B.24})$$

$$[N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \delta_{ij} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{i\sigma} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} N_{i\bar{\sigma}} a_{j\sigma'}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.25})$$

$$[(1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] = -\delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \delta_{ij} \delta_{\bar{\sigma}\sigma'} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{i\sigma} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{j\sigma'}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.26})$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \quad (\text{B.27})$$

$$[c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}] = 0 \quad (\text{B.28})$$

i korzystamy z nich, aby obliczyć komutator  $[\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_1]$ :

$$\begin{aligned} [\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_1] &= -i \sum_{\substack{i\mathbf{k}\sigma \\ j\mathbf{k}'\sigma'}} \left( \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} [N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] \right. \\ &\quad + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} [N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}] + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} [(1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}] \\ &\quad \left. + \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} [(1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}] \right) \\ &= -i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} + i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \\ &\quad + i \sum_{ij\mathbf{k}\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} - i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \\ &\quad + i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} + i \sum_{ij\mathbf{k}\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{j\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \\ &\quad + i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} + i \sum_{i\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{\tilde{V}_{i\mathbf{k}} \tilde{V}_{i\mathbf{k}'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} c_{\mathbf{k}'\bar{\sigma}}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \quad (\text{B.29}) \end{aligned}$$

Korzystając z wyniku (B.29) i obliczając postać komutatora  $[\mathcal{S}_1^\dagger, \mathcal{H}_1]$  możemy znaleźć drugi wyraz rozwinięcia perturbacyjnego. Wprowadźmy dodatkowe oznaczenia:

$$-\frac{i}{2} [\mathcal{S}, \mathcal{H}_1] = -\frac{i}{2} [\mathcal{S}_1, \mathcal{H}_1] + H.c. = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dir}} + \mathcal{H}_{\text{pair}}, \quad (\text{B.30})$$

gdzie rozdzielono części hamiltonianu odpowiadające za poszczególne procesy.

$$\mathcal{H}'_0 = \frac{1}{2} \sum_{ijk\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{jk}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{jk}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) + H.c. \quad (\text{B.31})$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{ikk'\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}} a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\bar{\sigma}} a_{i\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\sigma} \right) + H.c. \quad (\text{B.32})$$

$$\mathcal{H}_{\text{dir}} = -\frac{1}{2} \sum_{ikk'\sigma} \left( \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} N_{i\bar{\sigma}} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} - \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} (1 - N_{i\bar{\sigma}}) c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} \right) + H.c. \quad (\text{B.33})$$

$$\mathcal{H}_{\text{pair}} = \frac{1}{2} \sum_{ikk'\sigma} \left( -\frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}^*}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f - U} c_{k'\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} + \frac{\tilde{V}_{ik}\tilde{V}_{ik'}^*}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_f} c_{k'\bar{\sigma}}^\dagger c_{k\sigma}^\dagger a_{i\bar{\sigma}} a_{i\sigma} \right) + H.c. \quad (\text{B.34})$$

postać przetransformowanego hamiltonianu  $\tilde{\mathcal{H}}$  (B.9):

$$\tilde{\mathcal{H}} \approx \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dir}} + \mathcal{H}_{\text{pair}} \quad (\text{B.35})$$

Wyraz  $\mathcal{H}'_0$  dany wzorem (B.31) odpowiada za przesunięcie poziomu energetycznego elektronów  $4f$ . Wyraz  $\mathcal{H}_{\text{ex}}$  (B.32) opisuje pojedynczy przeskok elektronu związanego z atomem do pasma przewodnictwa lub na odwrót ze zmianą spinu na przeciwny, natomiast  $\mathcal{H}_{\text{pair}}$  (B.34) – podwójny przeskok fermionów: dwa elektrony  $4f$  mogą przejść do pasma przewodnictwa lub z powrotem. Ostatni wyraz  $\mathcal{H}_{\text{dir}}$  mówi, że w wyniku oddziaływania możliwa jest zmiana pędu elektronów z pasma przewodnictwa.

### B.3 Różnice pomiędzy transformacją kanoniczną a transformacją Schrieffera - Wolffa

Zasadniczą różnicą pomiędzy transformacją Schrieffera-Wolffa a przedstawioną w tej pracy transformacją kanoniczną jest podejście do wyrazu hybrydizacyjnego. W transformacji Schrieffera-Wolffa opisaney w tym rozdziale chcemy przekształcić cały wyraz odpowiedzialny za mieszanie elektronów  $4f$  z elektronami z pasma przewodnictwa. W rezultacie w pierwszym nietrywialnym rzędzie rozwinięcia otrzymujemy oddziaływanie Kondo. Całkowita liczba elektronów atomowych  $\sum_i N_i$  jak i z pasma przewodnictwa  $\sum_i n_i$  są zachowane.

Natomiast w transformacji kanonicznej przedstawionej w głównym tekście tej pracy rozdzielamy wyraz hybrydizacyjny na procesy nisko- i wysokoenergetyczne, a następnie przekształcamy jedynie te drugie. Zachowana jest jedynie całkowita liczba elektronów.

## Dodatek C

# Oszacowanie wyrazu Falicova-Kimballa

W wyprowadzeniu periodycznego modelu Andersona (3.11) zaniedbano oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami zalokalizowanymi i zdelokalizowanymi, czyli wyraz Falicova-Kimballa. W tym rozdziale spróbujemy uzasadnić to założenie. Oddziaływanie pomiędzy fermionami  $a$  i  $c$  znajdującymi się na tym samym węźle  $i$ -tym ma formę:

$$U_{\text{cf}} \sum_i N_i n_i. \quad (\text{C.1})$$

Wprowadźmy operator zliczania wszystkich elektronów:

$$n_i^{(\text{e})} = N_i + n_i \quad (\text{C.2})$$

i za jego pomocą oraz tożsamości  $(N_i)^2 = N_i + 2N_{i\uparrow}N_{i\downarrow}$  przekształcamy wyraz Falicova-Kimballa:

$$\begin{aligned} U_{\text{cf}} \sum_i N_i n_i &= U_{\text{cf}} \sum_i N_i (n_i^{(\text{e})} - N_i) \\ &= U_{\text{cf}} \sum_i N_i n_i^{(\text{e})} - U_{\text{cf}} \sum_i N_i - 2U_{\text{cf}} \sum_i N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Drugi i trzeci wyraz w wyrażeniu (C.3) możemy włączyć do PAM (3.11), przeddefiniowując odpowiednio  $\epsilon_f \rightarrow \epsilon_f - U_{\text{cf}}$  oraz  $U \rightarrow U - 2U_{\text{cf}}$ . Natomiast pierwszy wyraz w (C.3), jeśli ograniczymy się do interesującego nas zakresu, gdy liczba wszystkich elektronów na  $i$ -tym węźle wynosi  $n_i^{(\text{e})} \approx \langle n_i^{(\text{e})} \rangle = 2$ , możemy również wyeliminować przesuwając poziom energetyczny  $\epsilon_f \rightarrow \epsilon_f + U_{\text{cf}}$ .

Pominięcie wyrazu Falicova-Kimballa możemy też uzasadnić, przekształcając (C.1) do postaci:

$$U_{\text{cf}} \sum_i N_i n_i = \text{const} - U_{\text{cf}} \sum_i (1 - N_i) n_i, \quad (\text{C.4})$$

a następnie zauważając, że jest on małym przyczynkiem w interesującym nas obszarze, gdy  $\langle N_i \rangle \approx 1 - \delta$ , gdzie  $\delta \ll 1$ .

Podsumowując, wprowadzenie do periodycznego modelu Andersona (3.11) wyrazu z oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy elektronami zalocalizowanymi i zdelocalizowanymi prowadzi do przeskalowania  $\epsilon_f$  oraz  $U$ .

# Bibliografia

- [1] J. Spalek *et al.* *Kinetic Exchange Interaction for Magnetic Impurities in Metals: Nondegenerate Wolff Model.* Phys. Rev. B, **18** (1978):3748
- [2] O. Howczak i J. Spalek. *Anderson lattice with explicit kondo coupling revisited: metamagnetism and the field-induced suppression of the heavy fermion state.* J. Phys.: Condens. Matter, **24** (2012)
- [3] J. R. Schrieffer i P. A. Wolff. *Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians.* Phys. Rev., **140** (1966):491–492
- [4] P. W. Anderson. *Localized Magnetic States in Metals.* Phys. Rev., **124** (1961):41–53. doi:10.1103/PhysRev.124.41
- [5] F. Steglich *et al.* *Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.* Phys. Rev. Lett., **43** (1979):1892–1896
- [6] J. Spalek i P. Gopalan. *Exchange-mediated Pairing: Gap Anisotropy and a Narrow-band Limit for Hybridized Electrons.* J. Phys. France, **50** (1989):2869–2893
- [7] M. C. Gutzwiller. *Effect of correlation on the ferromagnetism of transition metals.* Phys. Rev. Lett., **10** (1963):159–162