

Uniwersytet Jagielloński  
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego  
Zakład Teorii Materii Skondensowanej



Jan Kurzyk

**Układy skorelowanych elektronów o różnej  
wymiarowości z uwzględnieniem optymalizacji  
jednocząstkowej funkcji falowej**

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. dr hab. Józef Spałek

Kraków, 2007



## Streszczenie

W rozprawie rozważono wąskopasmowe układy silnie skorelowanych elektronów o różnej wymiarowości i symetrii: 1D – łańcuch Hubbarda, 2D – sieci: kwadratowa i trójkątna, 3D – sieci: kubiczna prosta (SC), kubiczna przestrzennie centrowana (BCC) i kubiczna powierzchniowo centrowana (FCC). Obliczenia przeprowadzono dla przypadku pasma wypełnionego do połowy tj. dla układów z liczbą elektronów równą liczbie węzłów atomowych (wypełnienie pasma  $n = 1$ ). We wszystkich przypadkach, do rozwiązania problemu rozszerzonego hamiltonianu Hubbarda, wykorzystano przybliżenie Gutzwillera (tzw. ansatz Gutzwillera, GA). W przypadku łańcucha Hubbarda rozważono również rozwiązanie dokładne Lieb-Wu (LW) oraz tzw. przybliżenie GWF (Gutzwiller Wave Function). We wszystkich wypadkach zastosowano metodę EDABI zaproponowaną przez J. Spałka i współpracowników optymalizacji jednocząstkowych funkcji falowych i zastosowaną do układów nanoskopowych. Dzięki tej metodzie wyznaczono parametry mikroskopowe, takie jak np. całki przeskoków (hoppingu)  $t_{ij}$ , energię kulombowskiego oddziaływania wewnątrzatomowego  $U$  (oddziaływanie Hubbarda), czy międzyatomową energię kulombowską  $K_{ij}$ , a także przebadano je w funkcji odległości międzyatomowych. Zasadniczym wynikiem rozprawy jest wyznaczenie energii stanu podstawowego i innych charakterystyk układu w funkcji odległości międzyatomowej i w szczególności, określenie krytycznej odległości międzyatomowej, tzw. progu lokalizacji Motta-Hubbarda dla jednopasmowego układu skorelowanych elektronów o wymiarowości  $D = 1, 2$  oraz  $3$ . Analizę przeprowadzono zarówno w przypadku przybliżenia ciasnego wiązania, jak i przy uwzględnieniu możliwości przeskoków do drugich sąsiadów. W tym drugim przypadku zbadano także ewolucję gęstości stanów w funkcji odległości międzyatomowych. Niniejsza rozprawa uzupełnia zatem analizę modeli typu Hubbarda przez wyznaczenie jednocząstkowych funkcji falowych i jednocześnie analizę korelacji elektronowych w jednolitym podejściu teoretycznym.

## Abstract

In the thesis, narrow-band, strongly correlated electron systems are considered. The analysis is performed for the systems with different dimensions and symmetry: 1D – the Hubbard chain, 2D – square and triangle lattices, 3D – simple cubic lattice (SC), body-centered cubic lattice (BCC), and face-centered cubic lattice (FCC). The calculations are performed in the half-filled band case, that is, for the systems with a number of electrons equal to a number of lattice sites (band filling  $n = 1$ ). In all cases, in order to solve the Hubbard Hamiltonian the Gutzwiller approximation is used, namely, the so-called Gutzwiller ansatz (GA). In the case of Hubbard chain, the exact Lieb-Wu solution and the Gutzwiller Wave Function (GWF) approximation are also considered. In all cases, the optimized single particle wave function method (EDABI) proposed by Spalek and co-workers, is applied. Thanks to this method, microscopic parameters describing the analyzed system, such as the hopping integrals  $t_{ij}$ , the intra-atomic Coulomb interaction  $U$ , or intersite Coulomb energy  $K_{ij}$  are determined. The principal physical result of the thesis is determination of the ground-state energy and other characteristics as a function of interatomic distance, and in particular determination of the critical interatomic distance for the electron localization threshold of the Mott-Hubbard type for one-band strongly correlated electron systems with dimensions  $D = 1, 2$ , and  $3$ . The analysis is performed both in the tight binding approximation and for a model with a possibility of hopping to the second neighbors. In the second case an evolution of density of states as a function of interatomic distance is analyzed additionally. This thesis complements the analysis of the Hubbard type models with the determination of the single-particle wave function and a simultaneous analysis of electron correlations within a single theoretical scheme.

**Keywords:** correlated fermion systems, metal-insulator transition, Mott-Hubbard transition, Gutzwiller approach, Lieb-Wu solution, EDABI method

## Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować Panu Profesorowi Józefowi Spałkowi za umożliwienie mi otwarcia przewodu doktorskiego na Uniwersytecie Jagiellońskim oraz za prowadzenie tej rozprawy. Szczególnie dziękuję Panu Profesorowi za trud włożony w kilkukrotne przeczytanie tego tekstu i związane z tym jego cenne uwagi.

Równie serdecznie dziękuję Panu Prof. Włodzimierzowi Wójcikowi za wszechstronną pomoc, dyskusje i ciągłe motywowanie do pracy.

Składam także wyrazy wdzięczności moim kolegom: Dr. Adamowi Rycerzowi, Dr. Edwardowi Görlichowi i Dr. Robertowi Podsiadłemu, którzy w istotny sposób przyczynili się do powstania niniejszej rozprawy.

Dziękuję za wsparcie finansowe w ramach grantu Nr 1P03B 001 29 przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz prorektorowi ds. nauki Politechniki Krakowskiej, Panu Prof. Kazimierzowi Furtakowi za przyznanie mi stypendium doktoranckiego.

# Spis treści

<b>1. Wstęp .....</b>	<b>1</b>
1.1. Układy skorelowanych elektronów .....	1
1.2. Cel i zakres rozprawy .....	3
<b>2. Model teoretyczny .....</b>	<b>5</b>
2.1. Hamiltonian Hubbarda .....	5
2.2. Ścisłe rozwiązanie jednowymiarowego modelu Hubbarda .....	9
<b>3. Przybliżenie Gutzwillera.....</b>	<b>18</b>
3.1. Wprowadzenie.....	18
3.2. Przybliżenie GA - ansatz Gutzwillera .....	20
3.3. Przybliżenie GWF – funkcja Gutzwillera .....	29
<b>4. Przejście metal-izolator typu Motta-Hubbarda: ogólna charakterystyka.....</b>	<b>39</b>
<b>5. Metoda zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera: uwagi ogólne.....</b>	<b>46</b>
5.1. Hamiltonian startowy .....	50
<b>6. Zastosowanie metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera w przybliżeniu ciasnego wiązania .....</b>	<b>53</b>
6.1. Średnia energia kinetyczna nieskorelowanych elektronów .....	56
6.2. Łańcuch Hubbarda – charakterystyki podstawowe.....	64
6.3. Łańcuch Hubbarda: charakterystyki dodatkowe .....	80
6.4. Porównanie wyników dla łańcucha Hubbarda z wynikami dla nanołańcuchów. ....	86
6.5. Podatność magnetyczna łańcucha Hubbarda .....	87
6.6. Modele dwuwymiarowe – SQ, TR.....	89
6.7. Modele trójwymiarowe – SC, BCC, FCC.....	95
<b>7. Zastosowanie metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera w modelu dopuszczającym przeskok do drugich sąsiadów.....</b>	<b>105</b>

7.1.	Średnia energia kinetyczna nieskorelowanych elektronów .....	106
7.2.	Łańcuch i modele dwuwymiarowe .....	110
7.3.	Sieci kubiczne .....	116
<b>8.</b>	<b>Podsumowanie.....</b>	<b>123</b>
<b>Dodatek A</b>	<b>- Przybliżenie funkcji Slatera typu 1s w bazie STO-nG.....</b>	<b>127</b>
<b>Dodatek B</b>	<b>- Czynn timer zwiężenia pasma <math>q</math> dla łańcucha Hubbarda .....</b>	<b>132</b>
<b>Dodatek C</b>	<b>- Graniczna wartość stosunku energii pasmowej do energii kulombowskiej dla dużych wartości <math>U/t</math> w rozwiązaniach LW, GWF i GA.....</b>	<b>143</b>
<b>Dodatek D</b>	<b>- Tabela pierwszych 20 stref koordynacyjnych analizowanych sieci .....</b>	<b>148</b>
<b>Dodatek E</b>	<b>- Wyliczanie parametrów <math>U</math> i <math>K_{ij}</math> – fragment kodu źródłowego programu komputerowego.....</b>	<b>149</b>
<b>Literatura</b>	<b>.....</b>	<b>154</b>





# 1. Wstęp

## 1.1. Układy skorelowanych elektronów

Układy skorelowanych elektronów zajmują ciekawy, z punktu widzenia teoretycznego i praktycznego, a jednocześnie ciągle niewystarczająco dobrze poznany, obszar badań fizyki materii skondensowanej. Trudność badania tego typu układów wynika głównie z wielociałowego charakteru oddziaływań między cząstkami, które nie mogą być wystarczająco dobrze opisane w ramach teorii zaburzeń. Nawet w ramach mechaniki klasycznej potrafimy rozwiązać analitycznie jedynie zagadnienie oddziaływań pomiędzy dwoma ciałami. W przypadku ciała stałego cząstek wzajemnie ze sobą oddziaływających jest zdecydowanie więcej, a na dodatek problem musimy rozpatrywać na gruncie mechaniki kwantowej, co zdecydowanie zwiększa skalę trudności. Próba rozwiązania tego problemu wymaga zatem zazwyczaj zastosowania nieperturbacyjnych przybliżeń. Jedno z podstawowych przybliżeń, jakie przy tej okazji dokonujemy, opiera się na założeniu, że poszczególne elektrony możemy rozważać oddzielnie, czyli efekt oddziaływania danego elektronu ze wszystkimi pozostałymi elektronami w układzie można przybliżyć pewnym efektywnym samouzgodnionym potencjałem, który zależy tylko od współrzędnych rozpatrywanego elektronu, ale zawiera także gęstość elektronów w tym punkcie. Tylko w takim przypadku, hamiltonian układu możemy rozseparować, tzn. zapisać w postaci sumy hamiltonianów, z których każdy jest zależny tylko od współrzędnych pojedynczego elektronu. Przybliżenie tego typu nosi nazwę *przybliżenia pola samouzgodnionego*. Metoda ta, jak sama nazwa sugeruje, wymaga obliczeń samouzgodnionych, gdyż musimy znać postać funkcji falowych do obliczenia potencjału efektywnego ten zaś potrzebny jest nam do obliczenia tychże funkcji falowych. W 1928 roku, D.R.Hartree zaproponował metodę rachunku wariacyjnego dla tego rodzaju przybliżenia [1]. W przybliżeniu Hartree, funkcję falową układu zapisujemy w postaci iloczynu jednoelektronowych funkcji falowych, a następnie minimalizujemy energię układu. V. Fock [2] zwrócił uwagę na to, że funkcja falowa Hartree, skonstruowana jako prosty iloczyn jednoelektronowych funkcji falowych, nie spełnia zasady Pauliego [3], gdyż nie posiada podstawowej własności, jaka powinna cechować funkcję opisującą koherentny układ fermionów – nie jest antysymetryczna ze względu na zamianę kompletu współrzędnych pary elektronów. Fock zaproponował zastąpienie funkcji Hartree,

funkcją antysymetryczną, którą najprościej można zapisać w postaci wyznacznika Slatera [4]. Prowadzi to w konsekwencji do pojawienia się w równaniu Hartree nowego wyrazu opisującego tzw. *oddziaływanie wymiany*. Do przybliżenia Hartree-Focka możemy dojść również w zupełnie inny sposób, a mianowicie stosując formalizm tzw. *drugiego kwantowania* sformułowany również przez Focka. Kluczowymi pojęciami w formalizmie drugiego kwantowania są tzw. operatory kreacji i anihilacji, które, zależnie od własności opisywanych cząstek (fermionów lub bozonów) mają odpowiednie własności antykomutacyjne lub komutacyjne. W formalizmie tym, stany cząstek otrzymujemy działając operatorami kreacji na tzw. stan próżni. Formalizm drugiego kwantowania jest szczególnie przydatny w przypadku układów silnie skorelowanych cząstek. W przypadku układu elektronów skorelowanych w ciele stałym, pod pojęciem tym rozumiemy układ, w którym energia  $U$  kulombowskiego odpychania pomiędzy elektronami na tym samym węźle jest dużo większa od energii hybrydyzacji orbitali atomowych przynależnych do różnych atomów. Ta ostatnia charakteryzowana jest przez szerokość rozważanego pasma energetycznego  $W$ . O wielkości korelacji elektronów decyduje nie tyle bezwzględna wartość energii oddziaływań  $U$ , co stosunek  $U/W$ , który może być duży np. w przypadku dostatecznie wąskich pasm. Dlatego do układów silnie skorelowanych elektronów zaliczamy układy wąskopasmowe. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku ziem rzadkich i aktynowców, w których występują wąskie pasma elektronów  $4f$  i  $5f$ , odpowiednio. Ale przede wszystkim, układami silnie skorelowanymi są układy zawierające atomy metali przejściowych z elektronami  $3d$ . Najbardziej znanym przykładem takiego materiału jest tlenek kobaltu  $\text{CoO}$  (i inne tlenki metali przejściowych  $3d$ ). Związek ten posiada nieparzystą liczbę elektronów na komórkę elementarną, co z punktu widzenia teorii pasmowej Blocha-Wilsons mogłoby sugerować, że posiada własności metaliczne. Okazuje się jednak, że  $\text{CoO}$  jest izolatorem, a w dodatku antyferromagnetykiem. Oba te fakty można wytłumaczyć właśnie silnymi korelacjami między elektronami, uniemożliwiającymi przeskoki elektronów pomiędzy atomami.

Dobrym punktem wyjścia do opisu układów silnie skorelowanych elektronów, jest *model Hubbarda* [5-10]. Jest to najprostszy z modeli, który potrafi wyjaśnić szereg zjawisk, których źródłem są korelacje między cząstkami. Z jego pomocą wyjaśniono m.in. takie zjawiska jak magnetyzm pasmowy w żelazie, kobalcie i niklu czy przejście Motta metal-izolator np. we wspomnianym wyżej związku  $\text{CoO}$ . Chociaż od powstania

modelu Hubbarda upłynęło już ponad 40 lat, jest on ciągle badany i wykorzystywany do opisu nowych układów. Pomimo swej prostoty hamiltonian Hubbarda doczekał się ścisłego rozwiązania jedynie w przypadku jednowymiarowym [11]. Obszerna monografia poświęcona problemowi jednowymiarowego modelu Hubbarda ukazała się całkiem niedawno, bo w 2005 roku [12]. W ogólności jednak, rozwiązanie problemu opisanego hamiltonianem Hubbarda wymaga dalszych przybliżeń. W niniejszej pracy zdecydowano się na zastosowanie przybliżenia nazywanego przybliżeniem, czy też *ansatzem Gutzwillera* [13]. Głównym powodem takiego wyboru, poza jego prostotą, jest to, że przybliżenie to można stosować do układów o dowolnej strukturze (przybliżenie to było także zastosowane np. do wyliczenia własności ciekłego, normalnego helu  $^3\text{He}$  [14]).

Zastosowanie bardziej zaawansowanych metod, takich jak Kanamoriego, czy *dynamicznego pola średniego* (DMFT) [15] wychodzi poza zakres tej pracy, gdyż optymalizacja funkcji falowych znacznie komplikuje możliwość zaimplementowania tej metody (w metodzie DMFT nie znamy w postaci jawnej energii stanu podstawowego).

## 1.2. Cel i zakres rozprawy

Celem pracy jest zbadanie własności układów wąskopasmowych o różnych wymiarach i strukturze krystalograficznej, przy pomocy metody jednocząstkowych, zoptimalizowanych funkcji falowych. Metoda została zaproponowana przez J. Spałka i współpracowników w roku 2000 [16, 17] i była wykorzystywana głównie do badania własności układów nanoskopowych [17-23]. Dzięki małym rozmiarom badanych układów można było wykorzystać tę metodę do obliczeń ścisłych, dlatego też nadano jej akronim EDABI (**E**xact **D**iagonalization **ab** **I**nitio **A**proach). Ponieważ w niniejszej pracy, obiektami badań są układy nieskończone, więc metoda nie mogła być użyta w wersji EDABI w każdym z rozpatrywanych przypadków. Zachowując istotę metody użyto jej jako metody wariacyjnej zastosowanej w ramach *ansatzu Gutzwillera* (GA), a w przypadku jednowymiarowym również w ramach ścisłego rozwiązania *Lieb-Wu* oraz *przybliżenia GWF* (**G**utzwiller **W**ave **F**unction).

W następnym rozdziale przedstawiono krótko model Hubbarda i jego ścisłe rozwiązanie w przypadku jednowymiarowym (tzw. łańcuch Hubbarda). Rozdział 3 poświęcony jest opisowi dwóch przybliżonych metod rozwiązania modelu Hubbarda: przybliżenia Gutzwillera GA i GWF (to drugie dotyczy tylko układu jednowymiarowe-

go). W rozdziale 4 omówiono niektóre aspekty przejścia fazowego metal-izolator, które ma ścisły związek z analizowanymi w niniejszej rozprawie układami silnie skorelowanych elektronów. Metoda zoptymalizowanych, jednoelektronowych funkcji falowych, stanowiąca podstawę rachunków przeprowadzonych w rozprawie została opisana krótko w rozdziale 5.

W rozdziale 6, stanowiącym zasadniczą część rozprawy, przedstawiamy zastosowanie metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji falowych w przybliżeniu ciasnego wiązania. Dyskutujemy rozwiązania otrzymane dla kolejnych układów o różnej wymiarowości: łańcucha Hubbarda, sieci kwadratowej, sieci trójkątnej oraz trzech typów sieci kubicznej: SC, BCC i FCC. W przypadku jednowymiarowym zastosujemy opisywaną tu metodę do trzech rozwiązań modelu Hubbarda: rozwiązania dokładnego Lieb-Wu oraz dwóch przybliżeń Gutzwillera (GA i GWF). Porównanie rozwiązania ścisłego z przybliżonymi pozwoli nam na przetestowanie omawianej metody

W rozdziale 7, stanowiącym uzupełnienie rozdziału 6 dyskutujemy przybliżenie GA ze zoptymalizowanymi jednocząstkowymi funkcjami falowymi w modelu dopuszczającym przeskok elektronów do drugich sąsiadów. Wyniki tych rachunków, otrzymane dla wszystkich analizowanych sieci porównujemy z wynikami prezentowanymi w rozdziale 6 w przybliżeniu ciasnego wiązania. W rozdziale 8 dokonujemy podsumowania wyników niniejszej rozprawy.

Dla uzupełnienia głównej części rozprawy zamieszczono jeszcze 5 Dodatków. W Dodatku A zamieszczamy szczegóły użycia bazy STO-nG, za pomocą której przybliżamy funkcje Slatera 1-s i podajemy wyrażenia na całki zawierające gaussiany. W Dodatku B przedstawiamy fenomenologiczną metodę przybliżania czynnika zwiężenia pasma wprowadzonego przez Gutzwillera, wielomianami stopnia 2, 3 i 4. W Dodatku C znajdujemy graniczne wartości stosunku energii pasmowej i kulombowskiej dla rozwiązań Lieb-Wu i Gutzwiller Wave Function (dla łańcucha Hubbarda) oraz dla przypadku ansatzu Gutzwillera. W Dodatku D zamieszczamy tabelę zawierającą promienie pierwszych 20 stref koordynacyjnych rozważanych sieci oraz odpowiadające im liczby koordynacyjne. W odpowiednich miejscach rozprawy podano wzory określające związki parametrów  $t$  i  $\varepsilon_d$  modelu. Analogiczne wzory dla parametrów  $U$  i  $K$  są zbyt złożone, aby można było je zapisać w zwartej formie, dlatego w Dodatku E podajemy fragment kodu programu komputerowego, za pomocą którego liczone parametry  $U$  i  $K$ .

## 2. Model teoretyczny

### 2.1. Hamiltonian Hubbarda

Ciało stałe składa się z elektronów i jonów tworzących zwykle strukturę krystaliczną. Dobrym punktem wyjścia do badania własności elektronowych ciał stałych w stanie podstawowym jest założenie, uczynione także tutaj, że sieć, jaką tworzą jony, jest statyczna. Takie przybliżenie, znane jako przybliżenie Borna-Oppenheimera [24], jest uzasadnione zważywszy na to, że zwykle masa jonów jest bardzo duża w porównaniu z masą elektronów. Jeśli, zgodnie z tym przybliżeniem, zaniedbamy dynamikę sieci krystalicznej, to stany elektronów w ciele stałym możemy dość dobrze opisać następującym hamiltonianem

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2.1)$$

gdzie  $N$  jest liczbą elektronów,  $V_{ion}(\mathbf{r})$  jest periodycznym potencjałem sieci jonów, a

$$V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.2)$$

jest energią odpychania kulombowskiego między elektronami. W hamiltonianie (2.1) możemy wyróżnić dwa wyrazy, które oznaczymy symbolami  $\hat{H}_1$  i  $\hat{H}_{int}$ . Pierwszy opisuje energie kinetyczną i potencjalną poszczególnych elektronów, czyli jest hamiltonianem jednocząstkowym. Drugi zaś dotyczy dwucząstkowych oddziaływań kulombowskich między elektronami. Ze względu na symetrię tego oddziaływania, widoczną we wzorze (2.2) i zastosowany sposób sumowania, drugi wyraz hamiltonianu (2.1) musimy poprzedzić ułamkiem  $\frac{1}{2}$ . Postać hamiltonianu (2.1) jest postacią w tzw. reprezentacji Schrödingera, zwaną też reprezentacją położeniową. Funkcjami własnymi hamiltonianu (2.1) są  $N$ -cząstkowe funkcje falowe  $\psi_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

W przypadku układów cząstek skorelowanych wygodniej jest używać hamiltonianu w reprezentacji liczb obsadzeń, czyli w formalizmie *drugiego kwantowania*. W tym formalizmie, wyrazy  $\hat{H}_1$  i  $\hat{H}_{\text{int}}$  hamiltonianu (2.1) zapisujemy następująco [25]

$$\hat{H}_1 = \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

oraz

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_1). \quad (2.4)$$

Dodatkowo uwzględniamy tu fakt, że elektrony obdarzone są spinem połówkowym o stanach spinowych  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ . W powyższych wyrażeniach  $\hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$  są operatorami pola;  $\hat{n}_{\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$  jest operatorem lokalnej gęstości elektronów o składowej spinu  $\sigma$ .

Periodyczność potencjału sieci  $V_{\text{ion}}$  sprawia, że pojedyncza, paraboliczna relacja dyspersji  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$ , jaka charakteryzuje elektron swobodny, jest zastąpiona nie-skończoną liczbą nieparabolicznych relacji  $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$ , gdzie  $\mathbf{k}$  oznacza wektor falowy elektronu z pierwszej strefy Brillouina, a  $\alpha$  numer pasma energetycznego, w którym może znajdować się elektron. Stany nieoddziałujących ze sobą elektronów można wówczas opisać *funkcjami falowymi Blocha*

$$\varphi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

gdzie  $u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  jest funkcją mającą symetrię sieci krystalicznej.

Reprezentacją stanów jednoelektronowych, równoważną powyższej, w przypadku nieoddziałujących elektronów, jest *reprezentacja Wanniera*. Funkcje Wanniera, centrowane na węzłach  $\mathbf{R}_i$ , możemy otrzymać z funkcji Blocha przez wykorzystanie transformacji Fouriera

$$w_{\alpha i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

gdzie  $N$  oznacza liczbę węzłów sieci. Reprezentacja Wanniera jest szczególnie przydatna w przypadku układów wąskopasmowych. Dla wąskich pasm funkcje Wanniera są zbliżone do orbitali atomowych [8] i dzięki temu są dobrze zlokalizowane na poszczególnych węzłach sieci.

Operator pola  $\hat{\Psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r})$ , zapisany w reprezentacji Wanniera przyjmuje postać

$$\hat{\Psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} w_{\alpha i}^{*}(\mathbf{r}) a_{\alpha i\sigma}^{+}, \quad (2.7)$$

gdzie  $a_{\alpha i\sigma}^{+}$  jest operatorem kreacji ( $a_{\alpha i\sigma}$  – operatorem anihilacji) elektronu w stanie  $w_{\alpha i}(\mathbf{r})$  ze spinem  $\sigma$ . Zwyczajowo mówimy, że  $a_{\alpha i\sigma}^{+}$  opisuje kreację elektronu na węźle  $i \equiv \mathbf{R}_i$ . W takim ujęciu hamiltonian (2.1) dla *kanonicznych stanów pasmowych* możemy zapisać następująco

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{\alpha ij} a_{\alpha i\sigma}^{+} a_{\alpha j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha i\sigma}^{+} a_{\beta j\sigma'}^{+} a_{\delta l\sigma} a_{\gamma k\sigma'}, \quad (2.8)$$

gdzie

$$t_{\alpha ij} \equiv \int d^3r \psi_{\alpha i}^{*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\alpha j}, \quad (2.9)$$

natomiast

$$V_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_{\alpha i}^{*}(\mathbf{r}_1) \psi_{\beta j}^{*}(\mathbf{r}_2) \psi_{\delta l}(\mathbf{r}_2) \psi_{\gamma k}(\mathbf{r}_1). \quad (2.10)$$

Oczywiście operatory  $a$  oraz  $a^{+}$  spełniają standardowe fermionowe reguły antykomutacji [26].

Niestety, hamiltonian (2.8) jest zbyt ogólny, aby można go było zastosować do układów o wymiarze  $D > 1$  i dlatego musi zostać uproszczony. W przypadku, gdy powierzchnia Fermiego leży wewnątrz pojedynczego pasma przewodnictwa, dobrze oddzielonego od pozostałych pasm, a oddziaływanie między elektronami z różnych pasm nie jest zbyt silne (lub gdy elektrony w tych pasmach odgrywają jedynie pasywną rolę), dobrze uzasadnione wydaje się być ograniczenie rozważań do tego pojedynczego pasma, tzn. pozostawienie w hamiltonianie (2.8) jedynie wyrazów z  $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 1$ , czyli

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ijkl} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{l\sigma} a_{k\sigma}. \quad (2.11)$$

W wielu zastosowaniach hamiltonian (2.11) jest ciągle zbyt skomplikowany. Zasadniczym uproszczeniem tego hamiltonianu jest hamiltonian

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.12)$$

w którym  $n_{i\sigma} \equiv a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$  jest operatorem liczby cząstek na węźle  $i$ -tym, a  $U \equiv V_{iiii}$  parametrem opisującym wewnątrzatomowe oddziaływanie kulombowskie dla dwóch elektronów ułożonych na tym samym węźle z przeciwnymi spinowymi liczbami kwantowymi. Hamiltonian (2.12) zwyczajowo nazywany jest *hamiltonianem Hubbarda*. John Hubbard, w serii artykułów [5-10], wprowadził ten hamiltonian w celu opisu korelacji elektronowych w wąskopasmowych układach. Trzeba jednak dodać, że niezależnie od Hubbarda, mniej więcej w tym samym czasie, hamiltonian ten wprowadzili Gutzwiller [13, 27], Kanamori [28] oraz wcześniej Anderson [29]. Jednakże Anderson rozważał tylko stan zlokalizowany elektronów na atomach

W modelu Hubbarda zakładamy, że wartość parametru  $U \equiv V_{iiii}$ , zdecydowanie przewyższa wartości pozostałych parametrów  $V_{ijkl}$ , a jednocześnie nie może być zaniebana w porównaniu z elementami macierzy przeskoków (hoppingu)  $t_{ij}$ . Powszechnie uważa się, że taka sytuacja ma miejsce w wielu związkach metali przejściowych oraz ziem rzadkich. Niestety, w obu typach metali zbyt zawężające jest przybliżenie jednopasmowe (2.12) ze względu na stosunkowo duże oddziaływanie między przekrywają-



cymi się pasmami, a także ze względu na zaniedbanie wewnątrzatomowego międzyorbitalowego oddziaływania wymiany (reguły Hunda). Tym niemniej hamiltonian Hubbarda jest odpowiednim hamiltonianem, za pomocą którego można opisywać, przynajmniej jakościowo, bardzo wiele elektronowych własności metali przejściowych i ich związków. Poza tym jest to podstawowy nietrywialny hamiltonian opisujący korelacje elektronowe w układach wąskopasmowych. Zauważmy, że tylko stany pasmowe złożone ze stanów atomowych typu  $s$  jako wyjściowych można precyzyjnie opisywać przez jednopasmowy model Hubbarda.

Kolejnym przybliżeniem, stosowanym w ramach modelu Hubbarda, jest tzw. *przybliżenie ciasnego wiązania* (tight-binding approximation). Przybliżenie to opiera się na założeniu, że funkcje Wanniera są silnie zlokalizowane na węzłach  $\mathbf{R}_i$  i w związku z tym, całki przekrywania szybko maleją z odległością, a zatem decydujący wkład do pierwszego wyrazu hamiltonianu (2.12) pochodzi od par będących najbliższymi sąsiadami, a pozostałe wkłady możemy zaniedbać. Historycznie, w skrajnej wersji, funkcje Wanniera zastępowano funkcjami atomowymi, my jednak nie będziemy tego czynić. W przybliżeniu ciasnego wiązania hamiltonian (2.12) redukuje się do

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.13)$$

gdzie symbol  $\langle ij \rangle$  oznacza sumowanie po parach najbliższych sąsiadów, a  $t \equiv |t_{ij}|$  oznacza całkę przeskoku pomiędzy najbliższymi sąsiadami.

## 2.2. Ścisłe rozwiązanie jednowymiarowego modelu Hubbarda

Pomimo prostoty hamiltonianu Hubbarda, jak dotąd udało się go zdiagonalizować ściśle jedynie w przypadku sieci jednowymiarowej (łańcucha Hubbarda). Wbrew pozorom, łańcuch Hubbarda nie jest jedynie problemem akademickim. Znanych jest wiele materiałów, w których ograniczenia stopni swobody elektronów sprawiają, że układ zachowuje się jak jednowymiarowy. Przykładami mogą być miedziowce  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [30] i  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2$  [31], przewodniki organiczne takie jak np. sole Bechgaarda [32] czy niektóre polimery [33]. Trzeba jednak zaznaczyć, że we wszystkich tych materiałach hamiltono-

niany różnią się znacznie od prostego jednopasmowego modelu Hubbarda, gdyż rozważane stany nie są stanami typu  $s$ . Autorzy monografii [12] poświęconej jednowymiarowemu modelowi Hubbarda wierzą jednak, że odkrycie materiałów, które przynajmniej w pewnych warunkach będą mogły być opisane prostym jednowymiarowym modelem Hubbarda, jest tylko kwestią czasu. Z pewnością, taki przypadek ma miejsce dla bozonów w pałapkach atomowych.

Ścisłe rozwiązanie jednowymiarowego modelu Hubbarda opiera się na założeniu specyficznej postaci  $N$ -cząstkowej funkcji falowej

$$\Psi_Q(\mathbf{x}, \mathbf{k}) = \sum_P [P, Q] \exp(i \sum_{j=1}^N k_{P_j} x_{Q_j}), \quad (2.14)$$

gdzie,  $[P, Q]$  jest zbiorem  $N! \times N!$  ( $N$  oznacza liczbę cząstek) współczynników numerowanych permutacjami  $Q$  i  $P$ , które przekształcają zbiór liczb  $\{1, 2, \dots, N\}$  na zbiory  $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_N\}$  i  $\{P_1, P_2, \dots, P_N\}$ , odpowiednio. Permutacja  $Q$  opisuje ułożenie cząstek w łańcuchu, przy czym

$$1 \leq x_{Q_1} \leq x_{Q_2} \leq \dots \leq x_{Q_N} \leq N_a \quad (2.15)$$

( $N_a$  jest liczbą atomów), zaś permutacja  $P$  przyporządkowuje poszczególnym cząstkom wektory falowe  $-\pi < k \leq \pi$ , przy czym

$$k_1 < k_2 < \dots < k_N. \quad (2.16)$$

Postać funkcji (2.14) jest nazywana ansatzem Bethego lub hipotezą Bethego-Yanga (H. Bethe [34] zaproponował podobną postać funkcji dla rozwiązania problemu łańcucha Heisenberga obsadzonego cząstkami o spinie  $\frac{1}{2}$ , natomiast C.N. Yang wykorzystał ją w artykule [35] poświęconej gazowi elektronowemu z oddziaływaniem typu funkcji delta).

Aby funkcja (2.14) mogła poprawnie reprezentować stany układu, musi przyjmować te same wartości w częściach wspólnych wszystkich zbiorów ustawień cząstek (2.15). Wynikają stąd warunki na amplitudy  $[P, Q]$ .

Wybierzmy dowolną liczbę  $1 \leq i < N$  i niech  $j = i+1$ . Niech  $P$  i  $P'$  oznaczają dwie permutacje spełniające następujące warunki:  $P_i = P'_j$  i  $P_j = P'_i$  oraz  $P_m = P'_m$  dla wszystkich  $m \neq i, j$ . W podobny sposób (dla tego samego  $i$ ) wybierzmy dwie permutacje położeń cząstek  $Q$  i  $Q'$ . W przypadku, gdy  $x_{Q_i} = x_{Q_j}$  mamy również  $x_{Q'_i} = x_{Q'_j} = x_{Q_i}$ , więc powinna zachodzić równość funkcji  $\psi_Q = \psi_{Q'}$ , a ponieważ wówczas

$$e^{i(k_{P_i}x_{Q_i} + k_{P_j}x_{Q_j})} = e^{i(k_{P'_i}x_{Q_i} + k_{P'_j}x_{Q_j})} \quad (2.17)$$

oraz

$$e^{ik_{P_m}x_{Q_m}} = e^{ik_{P'_m}x_{Q_m}} \quad \text{dla } m \neq i, j, \quad (2.18)$$

więc ostatecznie dostajemy następujący warunek na współczynniki  $[Q, P]$

$$[Q, P] + [Q, P'] = [Q', P] + [Q', P']. \quad (2.19)$$

W formalizmie pierwszego kwantowania, równanie Schrödingera dla modelu Hubbarda, możemy zapisać następująco:

$$\begin{aligned} & -t \sum_{i=1}^N [\psi(x_1, \dots, x_i + 1, \dots, x_N, \mathbf{k}) + \psi(x_1, \dots, x_i - 1, \dots, x_N, \mathbf{k})] \\ & + U \left[ \sum_{i < j} \delta(x_i - x_j) \right] \psi(x_1, \dots, x_N, \mathbf{k}) = E \psi(x_1, \dots, x_N, \mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.20)$$

gdzie  $\delta$  jest funkcją delta Kroneckera. Oczywiście równanie (2.20) musi być spełnione dla wszystkich  $1 \leq x_i \leq N_a$  z  $1 \leq i \leq N$  (zgodnie z periodycznymi warunkami brzegowymi  $x_1 - 1 = x_{N_a}$  oraz  $x_{N_a} + 1 = x_1$ )

Zastąpmy w wyrażeniu (2.20) funkcję  $\Psi$ , funkcją (2.14). Jeżeli  $|x_i - x_j| > 1$  dla wszystkich  $i, j$  (jest to możliwe, gdy  $N < N_a/2$ ), to równanie (2.20) będzie spełnione wtedy, gdy energia układu  $E$  będzie równa

$$E = -2t \sum_{j=1}^N \cos k_j. \quad (2.21)$$

Chcąc, aby wzór (2.21) obowiązywał również wtedy, gdy nie możliwe jest spełnienie warunku  $|x_i - x_j| > 1$  dla wszystkich  $i, j$  (czyli wtedy, gdy  $N > N_a/2$ ), musimy nałożyć dalsze ograniczenia na współczynniki  $[Q, P]$ . Wystarczające warunki dostajemy podstawiając  $x_{Q_i} = x_{Q_j}$  po prawej strony równania (2.20) i zakładając, że same współczynniki wykładnicze z  $x_{Q_i}$  i  $x_{Q_j}$  spełniają to równanie [36]. Innymi słowy żądamy, aby

$$\begin{aligned} & [Q, P]e^{-ik_{P_j}} + [Q, P']e^{-ik_{P'_j}} + [Q, P]e^{ik_{P_j}} + [Q, P']e^{ik_{P'_j}} - U/t([Q, P] + [Q, P']) \\ & = [Q', P]e^{-ik_{P_i}} + [Q', P']e^{-ik_{P'_i}} + [Q', P]e^{ik_{P_j}} + [Q', P']e^{ik_{P'_j}}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Równanie (2.22) w powiązaniu ze związkami (2.19) prowadzi do dodatkowych więzów jakie nakładamy na współczynniki  $[Q, P]$

$$2i(\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j})([Q, P] - [Q', P']) - U/t([Q, P] - [Q, P']) = 0 \quad (2.23)$$

lub inaczej

$$[Q, P] = \frac{iU/(2t)}{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j} + iU/(2t)} [Q, P'] + \frac{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j}}{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j} + iU/(2t)} [Q', P']. \quad (2.24)$$

Układ równań (2.24) został rozwiązany w pracach [37] i [38], zaś jawną postać funkcji (2.14) podał Woynarovich [39].

Równania (2.24) wygodnie jest zapisać używając tzw. macierzy  $S$  zdefiniowanej następująco

$$\begin{aligned}
S_{Q_i Q_j}^{Q'_i Q'_j}(P_i, P_j) &= \frac{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j}}{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j} + iU/(2t)} \delta_{Q_i Q'_i} \delta_{Q_j Q'_j} \\
&+ \frac{iU/(2t)}{\sin k_{P_i} - \sin k_{P_j} + iU/(2t)} \delta_{Q_i Q'_j} \delta_{Q_j Q'_i}.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Wówczas równanie (2.24) można zapisać w postaci macierzowej

$$[Q, P] = \sum_{Q'_i Q'_j} S_{Q_i Q_j}^{Q'_i Q'_j}(P_i, P_j) [Q', P']. \tag{2.26}$$

Macierze  $S$  możemy traktować jak operatory permutacji zmieniających kolejność ułożenia dwóch sąsiednich cząstek w łańcuchu bez zmiany ich pędów. Mnożąc odpowiednie macierze  $S$  dostajemy dowolną permutację ułożenia cząstek w łańcuchu. Przeszwanie cząstek może przebiegać na wiele sposobów. Np. zmianę ułożenia z (1,2,3) na (3,2,1) można przeprowadzić na dwa sposoby

- a) (1,2,3)  $\rightarrow$  (2,1,3)  $\rightarrow$  (2,3,1)  $\rightarrow$  (3,2,1) lub
- b) (1,2,3)  $\rightarrow$  (1,3,2)  $\rightarrow$  (3,1,2)  $\rightarrow$  (3,2,1).

Pierwsza droga odpowiada iloczynowi macierzy  $S_{12}(k_1, k_2)S_{13}(k_1, k_3)S_{23}(k_2, k_3)$  a druga iloczynowi  $S_{23}(k_2, k_3)S_{13}(k_1, k_3)S_{12}(k_1, k_2)$ . Równoważność obu sytuacji odzwierciedlają własności macierzy  $S$ , nazywane relacjami Yanga-Baxtera

$$S_{ij}(\mu)S_{kj}(\lambda)S_{ki}(\lambda - \mu) = S_{ki}(\lambda - \mu)S_{kj}(\lambda)S_{ij}(\mu), \tag{2.27}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\mu &\equiv \sin k_i - \sin k_j, \\
\lambda &\equiv \sin k_k - \sin k_j.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Analiza równań (2.26) w powiązaniu z periodycznymi warunkami brzegowymi funkcji (2.14) prowadzi do następujących równań, zwanych równaniami Lieba-Wu

$$e^{ik_j N_a} = \prod_{\beta=1}^M \frac{\lambda_\beta - \sin k_j - iU/(4t)}{\lambda_\beta - \sin k_j + iU/(4t)}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (2.29)$$

$$\prod_{j=1}^N \frac{\lambda_\alpha - \sin k_j - iU/(4t)}{\lambda_\alpha - \sin k_j + iU/(4t)} = \prod_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^M \frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta - iU/(2t)}{\lambda_\alpha - \lambda_\beta + iU/(2t)}, \quad \alpha = 1, \dots, M. \quad (2.30)$$

W powyższych równaniach  $M$  oznacza liczbę elektronów o spinach skierowanych w dół, przy czym  $M \leq N/2$ , a  $\{\lambda_j\}$  jest uporządkowanym ciągiem liczb  $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_M$ .

Po zlogarytmowaniu równań (2.29), (2.30) i skorzystaniu z zależności

$$e^{2i \arctan x} = \frac{1+ix}{1-ix}, \quad (2.31)$$

otrzymujemy

$$N_a k_j = 2\pi I_j - 2 \sum_{\beta=1}^M \arctan \frac{\sin k_j - \lambda_\beta}{U/(4t)} \quad (2.32)$$

$$2 \sum_{j=1}^N \arctan \frac{\lambda_\alpha - \sin k_j}{U/(4t)} = 2\pi J_\alpha + 2 \sum_{\beta=1}^M \arctan \frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{U/(2t)}. \quad (2.33)$$

$I_j$  są liczbami całkowitymi, jeśli  $M$  jest parzyste lub tzw. liczbami pół-całkowitymi<sup>1</sup> (*half-odd integers*), jeśli  $M$  jest nieparzyste.  $J_\alpha$  są liczbami całkowitymi, gdy  $N - M$  jest nieparzyste lub liczbami pół-całkowitymi, gdy  $N - M$  jest parzyste. Korzystając z równań (2.32), (2.33) możemy wyliczyć całkowity pęd układu

---

<sup>1</sup> Liczbami pół-całkowitymi są liczby typu 1/2, 3/2, 5/2 itd.

$$K \equiv \sum_{j=1}^N k_j = \frac{2\pi}{N_a} \left[ \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{\alpha=1}^M J_\alpha \right]. \quad (2.34)$$

Energię stanu podstawowego łańcucha Hubbarda można wyliczyć analitycznie w tzw. granicy termodynamicznej, tzn. przy

$$N_a \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad M \rightarrow \infty, \quad k_j \rightarrow k(x), \quad \lambda_\alpha \rightarrow \lambda(x),$$

pod warunkiem, że stosunki  $N$  do  $N_a$  i  $M$  do  $N_a$  pozostają stałe, a liczby  $k$ , i  $\lambda$  spełniają warunki  $-Q \leq k \leq Q$  i  $-B \leq \lambda \leq B$ , gdzie  $0 < Q \leq \pi$  i  $0 < B \leq \infty$ . W granicy termodynamicznej równania (2.32), (2.33) przyjmują postać

$$k = 2\pi f(k) - 2 \int_{-B}^B \arctan \frac{\sin k - \lambda}{U/(4t)} d\lambda, \quad (2.35)$$

$$2 \int_{-Q}^Q \arctan \frac{\lambda - \sin k}{U/(4t)} \rho(k) dk = 2\pi g(\lambda) + 2 \int_{-B}^B \arctan \frac{\lambda - \lambda'}{U/(2t)} \sigma(\lambda') d\lambda', \quad (2.36)$$

gdzie  $f(k_j) = I_j / N_a$ ,  $g(\lambda_\alpha) = J_\alpha / N_a$  oraz  $f'(k) = \rho(k)$ ,  $g'(\lambda) = \sigma(\lambda)$ . Różniczkując równanie (2.35) po  $k$ , a równanie (2.36) po  $\lambda$  dostajemy

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \cos k \int_{-B}^B a_1(\sin k - \lambda) \sigma(\lambda) d\lambda, \quad (2.37)$$

$$\sigma(\lambda) + \int_{-B}^B a_2(\lambda - \lambda') \sigma(\lambda') d\lambda' = \int_{-Q}^Q a_1(\lambda - \sin k) \rho(k) dk, \quad (2.38)$$

gdzie

$$a_n(x) \equiv \frac{1}{\pi} \frac{nU/(4t)}{(nU/(4t))^2 + x^2}. \quad (2.39)$$

Granice całek  $Q$  i  $B$  są określone przez równania

$$\int_{-Q}^Q \rho(k) dk = N / N_a = n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad (2.40)$$

$$\int_{-B}^B \sigma(\lambda) d\lambda = M / N_a = n_{\downarrow}. \quad (2.41)$$

W przypadku pasma wypełnionego do połowy mamy  $N_a = N$ ,  $M = N/2$ , czyli  $n = 1$  i  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 1/2$ . Z równań (2.40), (2.41) znajdujemy wówczas  $Q = \pi$  oraz  $B = \infty$  [8]. W takim przypadku równania (2.40), (2.41) można rozwiązać analitycznie

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega) e^{i\omega\lambda} d\omega}{2 \cosh(U\omega/(4t))}, \quad (2.42)$$

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \frac{\cos k}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega) \cos(\omega \sin k)}{1 + e^{U\omega/(2t)}} d\omega, \quad (2.43)$$

gdzie  $J_n$  funkcją Bessela pierwszego rodzaju stopnia  $n$  ( $n = 0$ ). W granicy termodynamicznej, wzór (2.21) na energię układu przyjmuje postać

$$E = -2t \sum_{j=1}^N \cos k_j \rightarrow -2N_a t \int_{-Q}^Q \cos k \rho(k) dk. \quad (2.44)$$

A zatem, korzystając z równań (2.43) i (2.44) możemy wyliczyć energię stanu podstawowego łańcucha Hubbarda z pasmem wypełnionym do połowy. Wartość tej energii w przeliczeniu na jeden węzeł wynosi



$$\frac{E_G}{N_a} = -4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1 + e^{\omega U/(4t)})} d\omega, \quad (2.45)$$

gdzie  $J_1$  jest funkcją Bessela pierwszego rodzaju stopnia 1.

Wyrażenia (2.45) użyjemy w jednej z następných sekcji do optymalizacji wyrażeń na  $t$  oraz  $U$  względem rozmiaru jednocząstkowej funkcji falowej. Jednakże, do powyższego wyrażenia należy dodać energię atomową przypadającą na cząstkę ( $\varepsilon_a$ ) oraz oddziaływanie odpychające jon-jon i przyciągające elektron-jon, gdyż te wielkości zmieniają się ze zmianą odległości międzyatomowej.

## 3. Przybliżenie Gutzwillera

### 3.1. Wprowadzenie

Stan podstawowy modelu Hubbarda jest efektem równowagi zachodzącej pomiędzy dwoma rywalizującymi ze sobą procesami dynamicznymi. Pierwszym z nich są przeskoki elektronów między węzłami, a drugim odpychanie kulombowskie między dwoma elektronami, o przeciwnych spinach, które znalazły się na tym samym węźle. Miarą energii przeskoku elektronu z węzła  $i$  na węzeł  $j$  jest całka przeskoku  $t_{ij}$ , a miarą energii kulombowskiego odpychania między elektronami na węźle jest parametr  $U$ . Wartość całki przeskoku  $t_{ij} = -t$  między najbliższymi sąsiadami musi być ujemna.<sup>1</sup> Natomiast parametr  $U$ , opisujący energię kulombowskiego odpychania elektronów na tym samym węźle, jest dodatni. A zatem wartości parametrów  $t_{ij}$  i  $U$  mają przeciwne znaki. Energia układu będzie tym mniejsza, im mniej ograniczone będą ruchy elektronów, tzn. gdy poszczególne elektrony przeskakujące między węzłami będą jak najczęściej natrafiać na węzły nieobsadzone. Większa liczba pustych węzłów oznacza jednak większą liczbę węzłów obsadzonych przez dwa elektrony (o przeciwnych spinach). Niestety, podwójne obsadzanie węzłów powoduje wzrost energii układu, ze względu na energię kulombowskiego odpychania elektronów. Widać zatem, że dla danej gęstości elektronów  $n$  (stosunku liczby elektronów do liczby węzłów) i danego stosunku  $U/t$  istnieje optymalna liczba podwójnych obsadzeń, przy której energia układu osiąga minimum. Pomysł, aby efekty korelacyjne układu w stanie podstawowym mierzyć liczbą podwójnych obsadzeń jest podstawą wariacyjnej metody zaproponowanej przez Gutzwillera [13, 27, 40].

Gutzwiller skonstruował próbną funkcję falową opisującą stan podstawowy układu skorelowanych elektronów  $|\Psi\rangle$  na bazie funkcji falowej stanu podstawowego układu nieskorelowanych elektronów  $|\Psi_0\rangle$  będącą wyznacznikiem Słatera złożonym z jedno-elektronowych funkcji falowych, czyli typowym stanem Hartree-Focka. Funkcja

---

<sup>1</sup> Ujemna wartość całki przeskoku gwarantuje nam, że dla większości typów sieci związek dyspersyjny będzie wykazywać minimum w punkcie  $\Gamma$  sieci odwrotnej (czyli dla  $\mathbf{k} = 0$ ).

$|\Psi_0\rangle$  jest mnożona przez czynnik redukujący jej amplitudę tym silniej im bardziej skorelowany jest układ

$$|\Psi\rangle = \prod_i [1 - (1-g)\hat{D}_i] |\Psi_0\rangle, \quad (3.1)$$

gdzie  $\hat{D}_i = n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$  jest operatorem liczby podwójnych obsadzeń węzła  $i$ , który może przyjmować dwie wartości 0 lub 1, a  $0 \leq g \leq 1$  jest parametrem wariacyjnym, którego wartość dobierana jest tak, aby osiągnąć jak najmniejszą energię układu daną wzorem

$$E_G = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi | \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (3.2)$$

Dla  $g = 1$  funkcja Gutzwillera  $|\Psi\rangle$  redukuje się do funkcji  $|\Psi_0\rangle$ . Odpowiada to sytuacji z  $U = 0$ . W miarę wzrostu wartości  $U$ , a dokładniej stosunku  $U/t$ ,  $g$  obniża swoją wartość i w skrajnej sytuacji (dla nieskończenie dużej wartości  $U/t$ ),  $g$  przyjmuje wartość 0. Zauważmy, że w tym przypadku  $|\Psi\rangle \neq 0$  jedynie wtedy, gdy nie ma węzłów obsadzonych podwójnie, co dla układu z  $N = N_a$  (pasma wypełnione do połowy) oznacza stan izolatora. Dla układu z pasmem wypełnionym do połowy lub mniej, wraz ze wzrostem wartości  $U$  maleje nie tylko  $g$ , ale również liczba podwójnych obsadzeń, gdyż podwójne obsadzanie węzłów jest energetycznie coraz bardziej niekorzystne. Jeśli układ ma więcej elektronów niż węzłów, to wraz ze wzrostem  $U$  maleć będzie liczba węzłów pustych (dziur). A zatem problem wykazuje symetrię elektron-dziura.

Ponieważ operator liczby podwójnych obsadzeń węzła  $\hat{D}_i$  ma własności operatora rzutowego  $\hat{D}_i^2 = \hat{D}_i$ , to funkcję (3.1) możemy zapisać również w następującej postaci

$$|\Psi\rangle = g^{\hat{D}} |\Psi_0\rangle, \quad (3.3)$$

gdzie  $\hat{D} = \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ . W granicy termodynamicznej  $|\Psi\rangle$  jest stanem własnym operatora  $\hat{D}$  i dlatego wyraz hamiltonianu Hubbarda opisujący oddziaływanie elektronów jest

prostym iloczynem energii oddziaływania  $U$  i liczby podwójnych obsadzeń, a główny problem wyznaczenia energii stanu podstawowego układu sprowadza się do wyliczenia elementów macierzowych energii kinetycznej  $\langle \Psi | \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi \rangle$  oraz normy funkcji  $\langle \Psi | \Psi \rangle$ . Jednak problem udało się rozwiązać dokładnie jedynie dla układu jednowymiarowego ( $D = 1$ ) [41] oraz układu nieskończenie wielowymiarowego ( $D = \infty$ ) [42].

### 3.2. Przybliżenie GA - ansatz Gutzwillera

Aby rozwiązać problem w ogólnym przypadku, Gutzwiller [40] dokonał dalszych przybliżeń. Model Gutzwillera rozwiązany w ramach tych dodatkowych przybliżeń nazywany jest ansatzem Gutzwillera (*Gutzwiller ansatz* – GA). Gutzwiller założył, że ruch elektronów o spinach skierowanych w górę jest niezależny od zachowania elektronów o spinach skierowanych w dół (i vice versa). Przy takim założeniu rozważając ruch elektronów ze spinami skierowanymi w górę, elektrony o spinach skierowanych w dół można traktować jak cząstki nieskończenie ciężkie, czyli nieporuszające się, stanowiące jedynie przeszkodę dla poruszających się elektronów o spinach skierowanych w górę (i vice versa). Takie podejście sprowadza zagadnienie zasadniczo do rachunków kombinatorycznych. Podejście Gutzwillera jest uważane powszechnie za skomplikowane i mało czytelne. W 1975 roku Ogawa, Kanda i Matsubara [43] sformułowali przybliżenie Gutzwillera w bardziej klarowny sposób. Pokazali oni, że wynik jaki dla energii kinetycznej uzyskał w swoim przybliżeniu Gutzwiller można osiągnąć przez zaniedbanie wszystkich przestrzennych korelacji poza korelacjami wynikającymi z konfiguracji najbliższych sąsiadów.

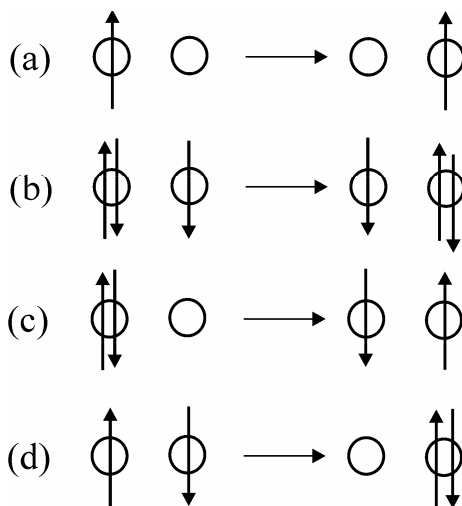
Rozważając przeskoki cząstki, o danym kierunku spinu, do najbliższego sąsiada, musimy wziąć pod uwagę cztery różne konfiguracje na sąsiednich węzłach. Na Rysunku 3.1. pokazano te cztery konfiguracje zakładając, że przeskoki wykonuje jedynie elektron ze spinem skierowanym w górę (analogiczną sytuację będziemy mieli dla przeskoków cząstki ze spinem skierowanym w dół). Zauważmy, że w pierwszych dwóch przypadkach (Rys. 3.1a, b) przeskok elektronu nie zmienia liczby podwójnych obsadzeń, podczas gdy w dwóch pozostałych przypadkach (Rys. 3.1c, d) liczba podwójnych obsadzeń zmienia się o 1 (w pierwszym maleje o 1, a w drugim o 1 rośnie) zmieniając tym samym energię oddziaływania o  $U$ . Na procesy przeskoku elektronów możemy również

spojrzeć inaczej. Pierwsze dwa możemy opisywać jak propagację dziury (Rys. 3.1a) lub stanu podwójnie obsadzonego (Rys. 3.1b). Dwa pozostałe, możemy opisywać jak anihilację (Rys. 3.1c) lub kreację (Rys. 3.1d) dziury i stanu podwójnie obsadzonego, odpowiednio. Jeśli spinowe konfiguracje układu będziemy opisywać jedynie w funkcji liczby podwójnie obsadzonych stanów  $D$ , to dla danych ustalonych wartości  $N_a$ ,  $N_\uparrow$ ,  $N_\downarrow$  dostaniemy

$$N_D(N_a, N_\uparrow, N_\downarrow) = \frac{N_a!}{(N_\uparrow - D)!(N_\downarrow - D)!D!(N_a - N_\uparrow - N_\downarrow - D)!}, \quad (3.4)$$

możliwych konfiguracji. Jeśli zaniedbamy korelacje przestrzenne, czyli uznamy, że wszystkie te konfiguracje są równoważne, to prawdopodobieństwo wystąpienia konfiguracji, w której  $N_\sigma$  elektronów ma spin  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) wyniesie

$$P(N_a, N_\sigma) = n_\sigma^{N_\sigma} (1 - n_\sigma)^{N_a - N_\sigma}. \quad (3.5)$$



Rys. 3.1. Cztery możliwe konfiguracje dla przeskoków elektronu (ze spinem skierowanym w górę) do sąsiedniego węzła.

Używając tych wielkości, wyrażenia występujące we wzorze (3.2) na energię stanu podstawowego przyjmują następującą postać

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_D g^{2D} N_D(N_a, N_\uparrow, N_\downarrow) P(N_a, N_\uparrow) P(N_a, N_\downarrow), \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi \rangle = \sum_D g^{2D} [ & N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow) + g^2 N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow - 2) \\ & 2g N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow - 1) ] P(N_a - 2, N_\uparrow - 1) P(N_a, N_\downarrow) \bar{\mathcal{E}}_\uparrow, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\langle \Psi | \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} | \Psi \rangle = N_a \sum_D g^{2D+2} N_D(N_a - 1, N_\uparrow - 1, N_\downarrow - 1) P(N_a, N_\uparrow) P(N_a, N_\downarrow). \quad (3.8)$$

Wyrażenie (3.7) opisuje energię kinetyczną elektronów ze spinami skierowanymi w górę i średnią energią kinetyczną  $\bar{\mathcal{E}}_\uparrow$  (dokładniej, energię pasmową bez oddziaływań  $e-e$ , czyli liczoną w stanach nieskorelowanych).

$$\bar{\mathcal{E}}_\sigma = N_a^{-1} \langle \Psi_0 | \sum_{ij} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi_0 \rangle = \sum_{|\mathbf{k}| < k_{F\sigma}} \mathcal{E}(\mathbf{k}) < 0. \quad (3.9)$$

Wyrażenie (3.7) dla elektronów o spinach skierowanych w dół dostaniemy zamieniając znaki  $\uparrow$  i  $\downarrow$ . Postać wyrażenia (3.7) łatwo wyjaśnić odwołując się do procesów przeskoku przedstawionych na Rys. 3.1. Weźmy sieć złożoną z  $N_a$  węzłów z  $N_\uparrow$  elektronami o spinach skierowanych w górę i  $N_\downarrow$  elektronami ze spinami skierowanymi w dół. Wydzielmy z niej dwa dowolne sąsiednie węzły będące w jednej z 4 omawianych sytuacji. Niech liczba węzłów obsadzonych podwójnie w całej sieci poza tymi dwoma węzłami wynosi  $D$ . W przypadku pierwszego procesu (Rys. 3.1a) liczba możliwych konfiguracji wynosi  $N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow)$ , gdyż na rozważanych dwóch węzłach znajduje się jeden elektron z węzłem skierowanym w górę. W drugim procesie (Rys. 3.1b) na wydzielonych węzłach mamy dwa elektrony o spinach skierowanych w dół i jeden ze spinem skierowanym w górę, więc liczba konfiguracji w ich otoczeniu wynosi  $N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow - 2)$ . Wreszcie dla 2 pozostałych procesów dostajemy liczbę konfiguracji równą  $N_D(N_a - 2, N_\uparrow - 1, N_\downarrow - 1)$ . Ponieważ w rozważanych procesach prze-

skoki wykonuje tylko elektron ze spinem skierowanym w górę, więc prawdopodobieństwo wystąpienia danej konfiguracji spinów skierowanych w górę w dopełnieniu rozważanych węzłów wynosi  $P(N_a - 2, N_\uparrow - 1)$ , a dla konfiguracji ze spinami skierowanymi w dół  $P(N_a, N_\uparrow)$ . Prawdopodobieństwo całkowite jest prostym iloczynem obu prawdopodobieństw, gdyż zaniedbujemy korelacje przestrzenne. Przeanalizujmy teraz wartość mnożnika  $g^D$  dla poszczególnych procesów. W pierwszych dwóch procesach liczba podwójnych obsadzeń nie zmienia się, dlatego dostajemy  $g^D g^D = g^{2D}$ . W dwóch pozostałych procesach mamy  $g^{D+1} g^D = g^D g^{D+1} = g^{2D+1}$ , gdyż w trzecim procesie liczba podwójnych obsadzeń maleje z  $D+1$  do  $D$ , a w czwartym rośnie z  $D$  do  $D+1$ . Przyglądając się wyrażeniu (3.7) łatwo przyporządkować poszczególne wyrazy odpowiednim procesom przeskoku – pierwszy wyraz odpowiada procesowi z Rys 3.1a, drugi procesowi z Rys. 3.1b, a trzeci (wymnożony przez 2) procesom z Rys. 3.1c, d.

W granicy termodynamicznej sumy występujące w wyrażeniach (3.6)-(3.8) można przybliżyć przez ich największe wyrazy. Pozwala to na znalezienie związku między parametrem wariacyjnym  $g$ , a liczbą podwójnych obsadzeń  $D$  [27, 43]

$$g^2 = \frac{d(1 - n_\uparrow - n_\downarrow - d)}{(n_\uparrow - d)(n_\downarrow - d)}, \quad (3.10)$$

gdzie  $d$  jest liczbą podwójnych obsadzeń w przeliczeniu na jeden węzeł  $d \equiv D / N_a$ . Jak widać wyrażenie (3.10) jest symetryczne względem ustawień spinu. Wstawiając wyrażenia (3.6)-(3.8) do wyrażenia (3.2) otrzymujemy energię stanu podstawowego

$$\frac{E_G}{N_a} = q_\uparrow(d, n_\uparrow, n_\downarrow) \bar{\epsilon}_\uparrow + q_\downarrow(d, n_\uparrow, n_\downarrow) \bar{\epsilon}_\downarrow + Ud, \quad (3.11)$$

która musi być jeszcze zminimalizowana ze względu na  $d$ . Występujący we wzorze (3.11) parametr  $q_\sigma$  opisuje amplitudę nieciągłości jednocząstkowej liczby obsadzeń  $\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$  na powierzchni Fermiego. Parametr  $q_\sigma$  wynosi

$$q_\sigma = \frac{n_\sigma - d}{n_\sigma(1 - n_\sigma)} \left[ (1 - n_\sigma - n_{-\sigma} + d) + g^2 \frac{(n_{-\sigma} - d)^2}{1 - n_\sigma - n_{-\sigma} + d} + 2g(n_{-\sigma} - d) \right]. \quad (3.12)$$

Poszczególne wyrazy w wyrażeniu (3.12) możemy podobnie jak w wyrażeniu (3.7) kojarzyć z procesami przedstawionymi na Rys. 3.1. Po skorzystaniu z zależności (3.10) i wyeliminowaniu parametru  $g$  z tego wyrażenia dostajemy

$$q_\sigma = \frac{\left[ \sqrt{(n_\sigma - d)(1 - n_\sigma - n_{-\sigma} + d)} + \sqrt{(n_{-\sigma} - d)d} \right]^2}{n_\sigma(1 - n_\sigma)}. \quad (3.13)$$

Można łatwo zauważyć, że  $q \leq 1$ , przy czym  $q = 1$  jedynie dla  $U = 0$ , kiedy to  $d = n_\downarrow n_\uparrow$  (dla  $n = 1$ ,  $d = 1/4$ ).

W pracy [40] Gutzwiller badał możliwość istnienia stanu ferromagnetycznego swojego modelu i doszedł do wniosku, że układ trójwymiarowy, w stanie podstawowym nigdy nie będzie ferromagnetykiem. Inną analizę modelu GA wykonali w 1970 roku Brinkman i Rice [44] i przewidzieli występowanie przejścia metal-izolator. Dla układu z pasmem wypełnionym do połowy ( $n = 1$ ) i  $n_\uparrow = n_\downarrow$  znajdujemy, że  $q_\uparrow = q_\downarrow \equiv q$  oraz  $\bar{\varepsilon}_\uparrow = \bar{\varepsilon}_\downarrow \equiv \bar{\varepsilon}/2$ , gdzie

$$q = 8d(1 - 2d) \quad (3.14)$$

oraz

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{\sigma, |\mathbf{k}| < k_F} \varepsilon(\mathbf{k}) = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (3.15)$$

Energia stanu podstawowego osiąga minimum dla

$$d = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{U}{U_c} \right), \quad (3.16)$$

gdzie  $U_c = 8|\bar{\varepsilon}|$ . Wówczas



$$q = 1 - \left( \frac{U}{U_c} \right)^2 \quad (3.17)$$

i ostatecznie energia stanu podstawowego wynosi

$$\frac{E_G}{N_a} = -|\bar{\epsilon}| \left[ 1 - \frac{U}{U_c} \right]^2. \quad (3.18)$$

Z powyższych wzorów wynika, że istnieje skończona, krytyczna wartość oddziaływania  $U = U_c$ , dla której liczba podwójnych obsadzeń  $d$  znika, jednocześnie zeruje się czynnik  $q$  zerując tym samym energię kinetyczną (tym samym całkowita energia stanu podstawowego również wynosi zero). W tym stanie każdy węzeł jest zajęty dokładnie przez jeden elektron. Elektrony nie mają możliwości przeskoku na inny węzeł, czyli układ staje się izolatorem. Jest to skrajna wersja przejścia Motta metal-izolator nazywana *przejściem Brinkmana-Rice'a*.

W 1983 roku Spałek, Oleś i Honig [45] zaproponowali fenomenologiczne podejście do przybliżenia Gutzwillera prowadzące do tych samych wyników, które zostały otrzymane przez Brinkmana i Rice'a. Jak już wyżej napisano, główną trudnością w przybliżeniu Gutzwillera jest wyliczenie wartości oczekiwanej energii kinetycznej w stanach opisanych funkcjami Gutzwillera. Zapiszmy sumę operatorów występującą w części kinetycznej hamiltonianu Hubbarda (w przybliżeniu ciasnego wiązania) w następujący sposób

$$\begin{aligned} \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} &= \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} a_{i\sigma}^+ (1 - n_{i-\sigma} + n_{i-\sigma}) a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma} + n_{j-\sigma}) \\ &= \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left[ a_{i\sigma}^+ (1 - n_{i-\sigma}) a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + a_{i\sigma}^+ n_{i-\sigma} a_{j\sigma} n_{j-\sigma} \right. \\ &\quad \left. + a_{i\sigma}^+ (1 - n_{i-\sigma}) a_{j\sigma} n_{j-\sigma} + a_{i\sigma}^+ n_{i-\sigma} a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) \right]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Wprowadźmy operator liczby pojedynczych obsadzeń węzła  $i$  elektronami o spinie  $\sigma$  –  $v_{i\sigma}$  i operator liczby podwójnych obsadzeń węzła  $i$  –  $d_i$ . Operatory te definiuje następująca tożsamość

$$n_{i\sigma} \equiv n_{i\sigma}(1-n_{i-\sigma}) + n_{i\sigma}n_{i-\sigma} \equiv v_{i\sigma} + d_i \quad (3.20)$$

Ponieważ ograniczamy się do przypadku paramagnetycznego, więc ze względu na translacyjną niezmienniczość mamy

$$n \equiv \sum_{\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle = \sum_{\sigma} \langle v_{i\sigma} \rangle + 2\langle d_i \rangle \equiv v_{\sigma} + v_{-\sigma} + 2d \equiv v + 2d. \quad (3.21)$$

Policzymy teraz wartość oczekiwaną (3.19) i spróbujmy zinterpretować poszczególne wyrazy występujące po prawej stronie tego wyrażenia. Wyraz pierwszy  $\langle a_{i\sigma}^+(1-n_{i-\sigma})a_{j\sigma}(1-n_{j-\sigma}) \rangle$  określa prawdopodobieństwo przeskoku cząstki o spinie  $\sigma$  z węzła  $j$  obsadzonego jedną cząstką do węzła  $i$  początkowo pustego. Przy założeniach poczynionych wcześniej, wielkość tę możemy przybliżyć przez iloczyn  $v_{\sigma}(1-n)$ , gdyż  $v_{\sigma}$  określa prawdopodobieństwo wystąpienia węzła obsadzonego jednym elektronem o spinie  $\sigma$ , a  $(1-n)$  prawdopodobieństwo wystąpienia węzła pustego. W podobny sposób możemy zinterpretować i przybliżyć pozostałe wyrazy. Wyraz  $\langle a_{i\sigma}^+n_{i-\sigma}a_{j\sigma}n_{j-\sigma} \rangle = dv_{-\sigma}$  odpowiada prawdopodobieństwu znalezienia węzła  $i$  obsadzonego jednym elektronem o spinie  $\sigma$  i sąsiedniego węzła  $j$  podwójnie obsadzonego; wyraz  $\langle a_{i\sigma}^+(1-n_{i-\sigma})a_{j\sigma}n_{j-\sigma} \rangle = d(1-n)$  jest prawdopodobieństwem znalezienia podwójnie obsadzonego węzła  $j$  i pustego węzła  $i$ ; wyraz  $\langle a_{i\sigma}^+n_{i-\sigma}a_{j\sigma}(1-n_{j-\sigma}) \rangle = d_{\sigma}d_{-\sigma}$  określa prawdopodobieństwo znalezienia węzłów  $i, j$  obsadzonych pojedynczymi elektronami. Zauważmy, że te cztery sytuacje odpowiadają sytuacjom przedstawionym na Rys. 3.1. W przypadku paramagnetycznym  $v_{\sigma} = v_{-\sigma} = v/2$  oraz  $v = (n - 2d)$ . Wykorzystanie tych wyników pozwala nam zapisać energię stanu podstawowego w następującej formie

$$\frac{E_G}{N_a} = -|\bar{\mathcal{E}}|(A + Bd + Cd^2) + Ud. \quad (3.22)$$

Występujące w wyrażeniu (3.22) stałe  $A, B, C$  możemy znaleźć korzystając ze znanych granicznych wartości dla  $E_G$ .

Przedstawiona powyżej dyskusja i jej wynik sugeruje inne, systematyczne podejście do problemu liczenia średniej wartości energii kinetycznej w przybliżeniu Gutzwillera. Załóżmy, że energię kinetyczną układu można przedstawić w postaci iloczynu średniej energii kinetycznej liczonej w stanach nieskorelowanych i pewnej funkcji zależnej jedynie od liczby podwójnych obsadzeń

$$-N_a^{-1}t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle \equiv q(d) \bar{\epsilon} . \quad (3.23)$$

Założmy, że funkcję  $q$  można rozwinąć w szereg Taylora względem  $d$ . Jeśli ograniczymy się do przypadku układów z wypełnieniem pasma  $0 \leq n \leq 1$ , to szereg Taylora funkcji  $q$  będziemy mogli przybliżyć przez sumę jego pierwszych wyrazów. Ograniczając się do wyrazów kwadratowych dostaniemy wyrażenie na energię stanu podstawowego analogiczną do (3.22)

$$\begin{aligned} \frac{E_G}{N_a} &= -|\bar{\epsilon}| q(d) + Ud \approx -|\bar{\epsilon}| (q(0) + q'(0)d + 1/2 q''(0)d^2) + Ud \\ &\equiv -|\bar{\epsilon}| (f_0 + f_1 d + f_2 d^2) + Ud. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Minimalizując energię (3.24) ze względu na  $d$  dostajemy

$$d = -\frac{1}{2f_2} (f_1 + U / \bar{\epsilon}). \quad (3.25)$$

W celu znalezienia wartości parametrów  $f_0, f_1, f_2$ , skorzystajmy teraz ze znanych granicznych warunków. Dla  $U = 0$  mamy

$$d|_{U=0} = \frac{n^2}{4} = -\frac{f_1}{2f_2}, \quad (3.26)$$

$$\left. \frac{E_G}{N_a} \right|_{U=0} \equiv \bar{\epsilon} = (f_0 + f_1 d + f_2 d^2) \bar{\epsilon} = (f_0 + f_1 \frac{n^2}{4} + f_2 \frac{n^4}{16}) \bar{\epsilon}. \quad (3.27)$$

Wartość średniej energii kinetycznej  $\bar{\epsilon}$  w granicy  $U \rightarrow 0$  możemy oszacować przez

$$\bar{\epsilon} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle \langle 1 - n_{j\sigma} \rangle = -t z (n/2)(1 - n/2) = -W (n/2)(1 - n/2), \quad (3.28)$$

gdzie  $z$  jest liczbą najbliższych sąsiadów, a  $W \equiv 2zt$  szerokością pasma.

W drugiej skrajnej sytuacji, gdy  $U \rightarrow \infty$  mamy  $d = 0$  i  $v = n$  oraz  $\langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle = 1/2 n(n-1)$ . Teraz oszacowanie energii dostajemy zakładając, że przeskok elektronu możliwy jest tylko wtedy, gdy sąsiedni węzeł jest pusty, czyli

$$\left. \frac{E_G}{N_a} \right|_{U \rightarrow \infty} = -zt \sum_{\sigma} n_{\sigma} (1 - n) = -W n/2 (1 - n). \quad (3.29)$$

Korzystając z wzorów (3.24), (3.28) i (3.29) dostajemy

$$\left. \frac{E_G}{N_a} \right|_{U \rightarrow \infty} = f_0 \bar{\epsilon} = -W n/2 (1 - n) = \bar{\epsilon} \frac{1 - n}{1 - n/2}. \quad (3.30)$$

Z równań (3.26), (3.27) i (3.30) dostajemy ostatecznie

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{1 - n}{1 - n/2}, \\ f_1 &= \frac{4}{n(1 - n/2)}, \\ f_2 &= -\frac{8}{n^3(1 - n/2)}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Dla układu z pasmem wypełnionym do połowy ( $n = 1$ ) powyższe parametry przyjmują wartości  $f_0 = 0$ ,  $f_1 = 8$  i  $f_2 = 16$ . Prowadzi to do wyników takich samych jakie zostały uzyskane przez Brinkmana i Rice [44] i przedstawione wyżej w równaniach (3.16)-(3.18).

W Dodatku B znaleziono trzy rozwinięcia funkcji  $q$  do wyrazów rzędu  $d^2$ ,  $d^3$  i  $d^4$  w przypadku łańcucha Hubbarda z  $n = 1$ . Podano również dokładną postać funkcji  $q(d)$

dla tego przypadku wyliczoną na bazie rozwiązania dokładnego Lieb-Wu. Wyniki tych obliczeń wskazują, że każde przybliżenie funkcji  $q$  wielomianem ze względu na  $d$  będzie źle opisywać zachowanie układu w obszarze najbardziej interesującym tzn. w granicy  $U/t \rightarrow \infty$ .

### 3.3. Przybliżenie GWF – funkcja Gutzwillera

Przedstawione w poprzednim punkcie przybliżone rozwiązanie problemu Gutzwillera, nazywane ansatzem Gutzwillera GA, jest niezależne od wymiarowości i struktury układu. Wzór (3.11) opisujący energię stanu podstawowego jest taki sam dla każdego typu sieci. Ponieważ najczęściej wielkości  $U$  i  $t$  traktuje się jak parametry modelu, to w rozwiązaniu GA (3.11), informacja o strukturze układu tkwi jedynie w średniej energii kinetycznej  $\bar{\epsilon}_\sigma$  zależnej od gęstości stanów, a tym samym od typu sieci<sup>1</sup>. W przeciwieństwie do ansatzu Gutzwillera, dokładne rozwiązanie równania (3.2) z funkcjami próbnymi Gutzwillera (3.1) ściśle zależy od wymiarowości układu i udało się to wykonać jedynie dla układu jednowymiarowego oraz układu kubicznego o nieskończonej wymiarowości. Dokonali tego w 1988 roku Metzner i Vollhardt [41]. Dla odróżnienia przybliżonego rozwiązania problemu Gutzwillera, nazywanego ansatzem Gutzwillera (GA), dokładne rozwiązanie problemu Gutzwillera nazywane jest przybliżeniem GWF (Gutzwiller Wave Function). Przybliżenie GWF zastosowane dla układu kubicznego o nieskończonej wymiarowości daje dokładnie ten sam wynik, co przybliżenie GA [41, 42]. Pozwala to mieć nadzieję, że zastosowanie przybliżenia GA do układów dwuwymiarowych, a zwłaszcza trójwymiarowych będzie dokładniejsze niż w przypadku łańcucha Hubbarda.

Oznaczmy wartość oczekiwaną operatora  $\hat{A}$  liczoną w stanach Gutzwillera (3.1) przez

---

<sup>1</sup> W przypadku zastosowania metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji falowych sytuacja jest zasadniczo inna, gdyż ze względu na sposób konstruowania jednocząstkowych funkcji próbnych oraz na to, że  $U$  i  $t$  są liczone bezpośrednio, informacja o strukturze układu będzie zawarta również w parametrach  $U$  i  $t$ .

$$A \equiv \langle \hat{A} \rangle \equiv \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.32)$$

oraz wartość oczekiwaną tego operatora liczoną w stanach układu nieskorelowanego przez

$$A_0 \equiv \langle \hat{A} \rangle_0 \equiv \langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.33)$$

Policzmy wartość oczekiwaną operatora liczby podwójnych obsadzeń  $\hat{D}$ . Licznik ułamka w wyrażeniu (3.32) będzie równy

$$\langle \Psi | \hat{D} | \Psi \rangle = \sum_l \left\langle \prod_i [1 - (1-g)\hat{D}_i]^2 \hat{D}_l \right\rangle_0. \quad (3.34)$$

Operator  $\hat{D}_i$  ma własności operatora rzutowego  $\hat{D}_i^2 = \hat{D}_i$ , a zatem  $[1 - (1-g)\hat{D}_i]^2 = 1 + (g^2 - 1)\hat{D}_i$ . Wobec tego iloczyn znajdujący się w równaniu (3.34) można zastąpić sumą

$$\prod_i [1 + (g^2 - 1)\hat{D}_i] = 1 + \sum_{m=1}^{N_a} \frac{(g^2 - 1)^m}{m!} \sum'_{l_1, \dots, l_m} \hat{D}_{l_1} \dots \hat{D}_{l_m}, \quad (3.35)$$

gdzie znak prim występujący po symbolu sumowania oznacza, że  $l_i \neq l_j$  dla  $i \neq j$ . Pamiętając o warunku  $l_i \neq l_j$ , musimy wziąć pod uwagę dwie sytuacje w sumie występującej w (3.34). W pierwszym przypadku, gdy dla wszystkich  $i$  spełniona jest nierówność  $l \neq l_i$ , dostajemy iloczyn  $m+1$  operatorów  $\hat{D}_{l_i}$ . W drugim przypadku, gdy  $l = l_j$  dla jednego  $i$ , korzystamy z własności  $\hat{D}_i^2 = \hat{D}_i$ , czyli dostajemy iloczyn  $m$  operatorów. Ostatecznie wyrażenie (3.34) przyjmuje postać

$$\langle \Psi | \hat{d} | \Psi \rangle = \frac{1}{N_a} g^2 \sum_{m=1}^{N_a} (g^2 - 1)^{m-1} \tilde{c}_m, \quad (3.36)$$

gdzie współczynniki  $\tilde{c}_m$  powyższego szeregu potęgowego definiujemy następująco

$$\tilde{c}_m = \frac{1}{N_a} \frac{1}{(m-1)!} \sum'_{k_1, \dots, k_m} \langle \hat{D}_{k_1} \dots \hat{D}_{k_m} \rangle_0. \quad (3.37)$$

W wyrażeniu (3.36) zapisano wartość średnią operatora liczby podwójnych obsadzeń w przeliczeniu na jeden węzeł  $\hat{d} \equiv \hat{D} / N_a$ , gdyż będziemy chcieli obliczyć wyrażenie (3.34) w granicy termodynamicznej ( $N_a \rightarrow \infty$ ) i wobec tego interesuje nas raczej średnia operatora  $\hat{d}$  niż operatora  $\hat{D}$ . Średnią  $\langle \hat{D}_{k_1} \dots \hat{D}_{k_m} \rangle_0$  możemy wyliczyć korzystając z twierdzenia Wick'a [46] rozwijając ją na sumę po wszystkich kontrakcjach operatorów kreacji i anihilacji. Jedynymi niezerowymi kontrakcjami w wyrażeniu (3.37) są tylko dwie kontrakcje

$$\langle \hat{a}_i^+ a_{l_j} \rangle_0 = -\langle \hat{a}_{l_j} a_i^+ \rangle_0, \quad l_i \neq l_j \quad (3.38)$$

Pierwsza z nich jest jednocząstkową macierzą gęstości, która w granicy termodynamicznej jest równa

$$P_{l_i l_j} \equiv \langle \hat{a}_i^+ a_{l_j} \rangle_0 = \int d\mathbf{k} e^{-2\pi\mathbf{k}(\mathbf{r}_{l_i} - \mathbf{r}_{l_j})} n_{\mathbf{k}\sigma}^0, \quad (3.39)$$

gdzie  $n_{\mathbf{k}\sigma}^0$  jest rozkładem pędu cząstek o spinie  $\sigma$  w układzie cząstek nieoddziałujących. Dla uproszczenia zapisu, przyjęliśmy tu jednostki, w których zarówno objętość komórki prymitywnej sieci prostej, jak i odwrotnej są jednostkowe. Jeśli za pomocą nawiasów klamrowych  $\{ \}$  oznaczmy sumę po wszystkich możliwych kontrakcjach, to współczynniki (3.37) będziemy mogli zapisać w postaci

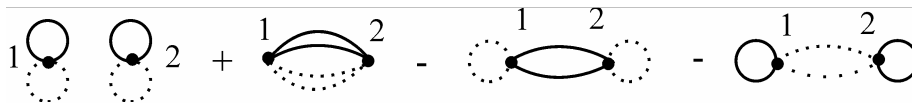
$$\tilde{c}_m = \frac{1}{N_a} \frac{1}{(m-1)!} \sum_{k_1, \dots, k_m} \{ \hat{D}_{k_1} \dots \hat{D}_{k_m} \}_0. \quad (3.40)$$

Zauważmy, że suma w wyrażeniu (3.40) nie ma już ograniczenia  $l_i \neq l_j$ , gdyż sumy kontrakcji z  $l_i = l_j$  i tak będą się zerowały [41].

Poszczególne składniki wchodzące do sumy kontrakcji  $\{ \dots \}_0$  można przedstawić w postaci grafów Feynmana. Dla przykładu, dla  $m = 2$  mamy

$$\begin{aligned} \{ D_{l_1} D_{l_2} \}_0 = & P_{11,\uparrow} P_{11,\downarrow} P_{22,\uparrow} P_{22,\downarrow} + P_{12,\uparrow} P_{21,\downarrow} P_{12,\downarrow} P_{21,\uparrow} \\ & - P_{11,\downarrow} P_{12,\uparrow} P_{21,\uparrow} P_{22,\downarrow} - P_{11,\uparrow} P_{12,\downarrow} P_{21,\downarrow} P_{22,\uparrow}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Graficzna reprezentacja tego wyrażenia jest przedstawiona na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Graficzne przedstawienie kontrakcji w elemencie  $\tilde{c}_2$

Podczas sumowania grafów należy uwzględnić ich wagi, gdyż różne kontrakcje mogą prowadzić do tego samego grafu, oraz znaki, które zależą od tego, czy liczba pętli grafu jest parzysta (znak dodatni), czy nieparzysta (znak ujemny). Wartości poszczególnych grafów liczone są w przestrzeni  $\mathbf{k}$  poprzez przyporządkowanie każdej linii grafu wielkości  $n_{\mathbf{k}\sigma}^0$  (linie ciągłe na Rys. 3.2. dotyczą spinów skierowanych w górę, a linie przerywane spinów skierowanych w dół) stosując zasadę zachowania pędu na każdym węźle grafu. W granicy termodynamicznej suma występująca w wyrażeniu (3.40) przechodzi w całkę po odpowiednich momentach pędu.

Aby dostać unormowaną wartość wyrażenia (3.36), czyli wartość liczoną według wzoru (3.32) wystarczy ograniczyć sumowanie w (3.40) do grafów połączonych (np. w  $\tilde{c}_2$  musimy pominąć pierwszy graf z rysunku 3.2). Wynika to z twierdzenia o klastrach połączonych (*linked cluster theorem*). Dowód tego twierdzenia przeprowadzili Horsch i Fulde [47].



Jeśli przez  $c_m$  (oznaczenie bez znaku tyldy) zdefiniujemy współczynniki

$$c_m = \frac{1}{N_a} \frac{1}{(m-1)!} \sum_{k_1, \dots, k_m} \left\{ \hat{D}_{k_1} \dots \hat{D}_{k_m} \right\}_0^c, \quad (3.42)$$

gdzie  $\{\dots\}_0^c$  zawiera kontrakcje odpowiadające tylko grafom połączonym, to średnią wartość operatora liczby podwójnych obsadzeń  $\hat{d} \equiv \hat{D} / N_a$  będzie równa

$$d \equiv \langle \Psi | \hat{d} | \Psi \rangle = \frac{1}{N_a} g^2 \sum_{m=1}^{N_a} (g^2 - 1)^{m-1} c_m. \quad (3.43)$$

W przypadku układu jednowymiarowego z  $n \leq 1$  współczynniki  $c_m$  zostały znalezione przez Metznera i Vollhardta [41]

$$c_m = (-1)^{m+1} \frac{n^{m+1}}{2(m+1)}, \quad n \leq 1. \quad (3.44)$$

W takim przypadku, sumę w wyrażeniu (3.43) można wyliczyć dokładnie otrzymując następujące wyrażenie

$$d = \frac{U n^2}{2} \left( \frac{g}{1-G^2} \right) \left( \ln \frac{1}{G^2} + G^2 - 1 \right), \quad (3.45)$$

gdzie  $G^2 = 1 - (1 - g^2)n$ .

Zajmijmy się teraz wyliczeniem energii kinetycznej w przybliżeniu GWF. Energię kinetyczną wyznaczmy ze wzoru

$$\frac{E_{kin}}{N_a} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{k} \varepsilon(k) n_{\mathbf{k}\sigma}(g), \quad (3.46)$$

gdzie  $\varepsilon(k)$  jest energią kinetyczną swobodnego elektronu, a  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  gęstością cząstek o pędzie  $\mathbf{k}$  i spinie  $\sigma$ . Znajdźmy najpierw jednocząstkową macierz gęstości w przestrzeni rzeczywistej

$$P_{ij\sigma} = \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle. \quad (3.47)$$

Dla układu nieoddziałujących cząstek, macierz (3.47) jest równa macierzy (3.39) ( $P_{ij\sigma}^0 = P_{ij\sigma}$ ). Wykonując obliczenia podobne do opisanych powyżej, i korzystając z twierdzenia o połączonych klastrach macierz gęstości (3.47) przyjmuje postać

$$P_{ij\sigma} = \left\{ a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \left[ 1 - (1-g)(n_{i-\sigma} + n_{j-\sigma}) + (1-g)^2 n_{i-\sigma} (n_{j-\sigma} + \delta_{ij}) \right] + \left[ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(g^2-1)^m}{m!} \sum_{l_1 \dots l_m} D_{l_1} \dots D_{l_m} \right] \right\}_0^c, \quad (3.48)$$

gdzie indeks  $c$  oznacza, jak poprzednio, że w sumowaniu należy uwzględnić jedynie grafy połączone.

Wykonując transformację Fouriera macierzy gęstości w przestrzeni rzeczywistej  $P_{ij\sigma}$  dostajemy szukaną gęstość  $n_{\mathbf{k}\sigma}$

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{N_a} \sum_{i,j} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} P_{ij\sigma}, \quad (3.49)$$

która, po dalszych przekształceniach przybiera postać

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = n_{\mathbf{k}\sigma}^0 - (1-g)^2 n_{-\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}^0 + \frac{1}{(1+g)^2} \sum_{m=1}^{\infty} (g^2-1)^m \left[ 1 - (1-g^2) n_{\mathbf{k}\sigma}^0 \right] f_{m\sigma}(\mathbf{k}), \quad (3.50)$$

gdzie  $n_{\mathbf{k}\sigma}^0 = \theta(k_F - |\mathbf{k}|)$  jest funkcją schodkową,  $n_{\sigma} \equiv \frac{N_{\sigma}}{N_a}$  jest średnią liczbą cząstek o

spinie  $\sigma$  na jeden węzeł, a współczynniki  $f_{m\sigma}$  są równe

$$f_{m\sigma}(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N_a} \frac{1}{(m-2)!} \sum e^{2\pi i(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \left\{ (a_{l_1}^+ n_{l_1-\sigma} a_{l_2} n_{l_2-\sigma} + \delta_{l_1 l_2} D_{l_2}) D_{l_3} \dots D_{l_m} \right\}_0^c. \quad (3.51)$$

Szczegóły wyliczania wartości współczynników  $f_{m\sigma}$  są dość skomplikowane, zwłaszcza, że dla  $|\mathbf{k}| > 1 - 3k_F$  należy uwzględnić procesy typu Umklapp [48]. W przypadku układu z pasmem wypełnionym do połowy dostajemy następujące wzory na współczynniki  $f_{m\sigma}$

$$f_m(n=1, k) = R_m(k), \quad k \leq 1/4 \quad (3.52)$$

oraz

$$f_{m+1}(2-n=1, \frac{1}{2}-k) = \frac{(-1)^{m+1}}{2(m+1)} + \left[ Q_{m+1}\left(\frac{1}{2}-k\right) + Q_{m+1}\left(\frac{1}{2}+k\right) \right], \quad k > 1/4. \quad (3.53)$$

W powyższych wzorach opuszczono indeks  $\sigma$ , gdyż w przypadku pasma wypełnionego do połowy  $f_m \equiv f_{m\sigma} = f_{m-\sigma}$ . Współczynniki  $R_m(k)$  i  $Q_m(k)$  można rozwinąć w szereg Taylora wokół  $k = 1/4$  i  $k = 3/4$  odpowiednio:

$$\begin{aligned} R_m(k) &= \sum_{j=0}^m \frac{R_m^{(j)}(1/4)}{j!} \left( k - \frac{1}{4} \right)^j, \\ Q_m(k) &= \sum_{j=0}^m \frac{Q_m^{(j)}(3/4)}{j!} \left( k - \frac{3}{4} \right)^j. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Występujące w wyrażeniach (3.54) współczynniki  $R_m^{(j)}(1/4)$  i  $Q_m^{(j)}(3/4)$  można wyliczyć dokładnie. W dodatku B pracy [41] podano wzory rekurencyjne na wartości tych współczynników jednak zawierają one błędy drukarskie, dlatego poniżej podajemy sposób wyznaczenia tych współczynników. Najpierw wyznaczamy wartości współczynników

$$\begin{aligned}
R_1^{(j)}(1/4) &= -(1/2)\delta_{j0}, \\
R_1^{(0)}(1/4) &= (-1)^m \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!}, \quad m \geq 1, \\
Q_m^0(1/4) &= -(-1)^m / (2m) + (-1)^m \frac{(2m-3)!!}{(2m)!!}, \quad m \geq 1, \\
R_m^{(1)}(1/4) &= (-1)^m / 2 \frac{(2m-3)!!}{(2m-4)!!}, \quad m \geq 2, \\
Q_m^{(1)}(3/4) &= (-1)^m / 2 \frac{(2m-5)!!}{(2m-4)!!}, \quad m \geq 2,
\end{aligned} \tag{3.55}$$

a następnie korzystamy z następujących wzorów rekurencyjnych

$$R_{m+1}^{(j)}(1/4) = -\frac{m-j+1/2}{m-j+1} R_m^{(j)}(1/4) - \frac{1}{2(m-j+1)} Q_{m+1}^{(j+1)}(3/4),$$

dla  $1 \leq j \leq m$ ,

$$R_{m+1}^{(m+1)}(1/4) = \begin{cases} 0, & \text{gdy } m+1 \text{ jest nieparzyste} \\ -2Q_{m+1}^{(m+1)}(3/4), & \text{gdy } m+1 \text{ jest parzyste} \end{cases} \tag{3.56}$$

$$\begin{aligned}
Q_{m+1}^{(j+2)}(3/4) &= 2(m-2)Q_{m+1}^{(j+1)}(3/4) + 2mR_m^{(j)}(1/4) \\
&\quad - 4j(m-j+1)(R_m^{(j)}(1/4) + R_{m+1}^{(j)}(1/4)), \\
\end{aligned}$$

dla  $1 \leq j \leq m-1$ .

W powyższych wyrażeniach przyjmujemy, że  $(-1)!! = 1$ .

Ostatecznie energia stanu podstawowego w funkcji parametru  $g$  przyjmuje postać

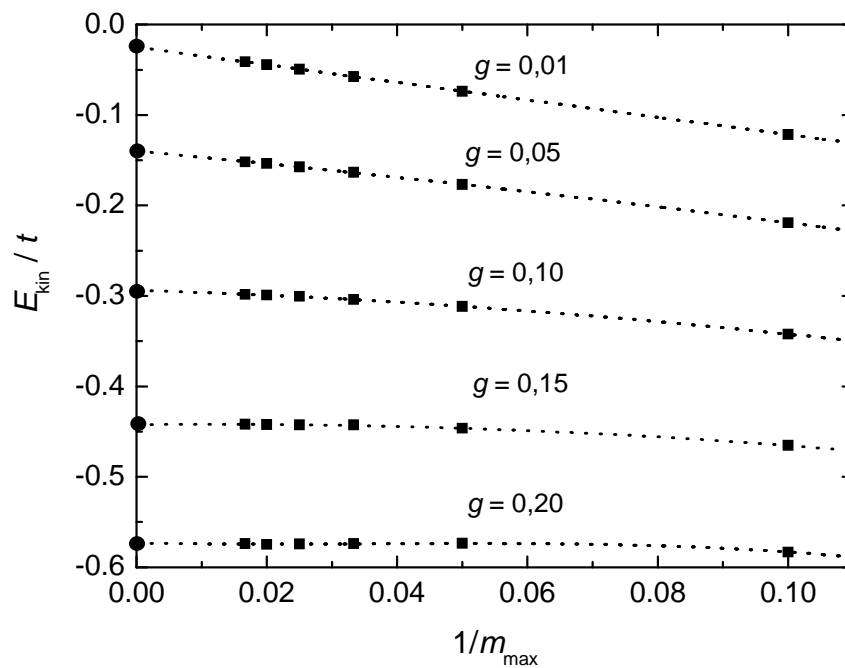
$$\frac{E_G}{N_a} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{k} \varepsilon(k) n_{\mathbf{k}\sigma}(g) + Ud(g), \tag{3.57}$$

gdzie  $n_{\mathbf{k}\sigma}(g)$  i  $d(g)$  liczymy w opisany wyżej sposób. Tak wyliczoną energię musimy następnie zminimalizować ze względu na  $g$ . Oczywiście, cały ten proces możemy przeprowadzić jedynie numerycznie.

Według Metznera i Vollhardta wyliczając gęstość  $n_{k\sigma}$  (lub energię kinetyczną) wystarczy ograniczyć się do wyrazów  $m \sim 100$ . Twierdzą oni, że rachunki można łatwo wykonać na komputerze osobistym. Musimy jednak zwrócić uwagę na to, że rachunki te wymagają stosowania obliczeń o dużej precyzji, gdyż podczas liczenia współczynników  $R_m^{(j)}(1/4)$  i  $Q_m^{(j)}(3/4)$  musimy operować ogromnymi liczbami (rzędu  $m!$ ). W przypadku stosowania zmiennych 80 bitowych, z jakich korzystał autor, granicą okazała się wartość  $m \approx 60$ . Ponieważ szereg w wyrażeniu (3.50) jest szeregiem potęgowym ze względu na parametr  $(g^2 - 1)$  dostajemy bardzo dobrą zbieżność dla wartości  $g$  bliskich 1. W praktyce okazuje się, że ograniczenie sumy do 60 wyrazów jest wystarczająco dobrym przybliżeniem już dla wartości  $g$  rzędu 0,2 (zob. Tabela 3.1). Jednakże dla małych wartości parametru  $g$ , zbieżność szeregu jest wolna i wysumowanie 60, a nawet 100 wyrazów, o których piszą Metzner i Vollhardt, jest niewystarczające. Dlatego też, dla poprawienia wyników otrzymywanych dla małych wartości parametru  $g$  zastosowano ekstrapolację wyliczonych wartości energii kinetycznej w funkcji  $g$ . Procedura ta wyglądała następująco: dla wybranej wartości  $g$ , wyliczano energię kinetyczną (3.46) ograniczając szereg występujący w wyrażeniu (3.50) na  $n_{k\sigma}(g)$  do 10, 20, 30, 40, 50 i 60 wyrazów, kolejno. Następnie ekstrapolowano ciąg otrzymanych w ten sposób energii kinetycznych przy  $m_{\max} \rightarrow \infty$ , a dokładniej przy  $1/m_{\max} \rightarrow 0$ . Przykładowe, wyniki otrzymane dla wybranych wartości  $g$  przedstawia Tabela 3.1 oraz Rysunek 3.1.

Tabela 3.1 Przykładowe wartości energii kinetycznej (3.46) wyliczone dla wybranych wartości parametru wariacyjnego  $g$ .

$m_{\max}$	$1/m_{\max}$	$E_{kin}(g)/t$				
		$g = 0,01$	$g = 0,05$	$g = 0,10$	$g = 0,15$	$g = 0,20$
10	1/10	-0,126	-0,219	-0,342	-0,465	-0,583
20	1/20	-0,0737	-0,177	-0,312	-0,447	-0,573
30	1/30	-0,0573	-0,163	-0,304	-0,443	-0,574
40	1/40	-0,0494	-0,157	-0,300	-0,442	-0,574
50	1/50	-0,0443	-0,154	-0,299	-0,442	-0,574
60	1/60	-0,0413	-0,152	-0,298	-0,442	-0,574
$\infty$	0	-0,0248	-0,140	-0,294	-0,442	-0,573



Rys. 3.1 Energia kinetyczna w przybliżeniu GWF dla kilku wybranych wartości parametru wariacyjnego  $g$  w funkcji odwrotności liczby wyrazów szeregu w wyrażeniu (3.50). Czarne kółeczka na osi rzędnych obrazują wartości energii otrzymane w wyniku ekstrapolacji dla  $m_{\text{max}} \rightarrow \infty$ .

## 4. Przejście metal-izolator typu Motta-Hubbarda: ogólna charakterystyka

Jednym z bardziej udanych opisów elektronów w ciele stałym jest teoria pasmowa. Korzystamy w niej z hamiltonianu (2.8), w którym zanedbujemy oddziaływania między elektronami (drugi wyraz hamiltonianu). Jednak w wielu przypadkach takie podejście zawodzi. Najbardziej widocznym tego przykładem są izolatory Motta [49]. Mają one nieparzystą liczbę elektronów walencyjnych na komórkę elementarną, a pomimo tego, wbrew przewidywaniom teorii pasmowej, są izolatorami. Przykładem takiego materiału, jest, wspomniany już wcześniej tlenek kobaltu CoO, czy tlenek manganu MnO, a także przedstawiciel nadprzewodników wysokotemperaturowych  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , który w stanie normalnym także jest izolatorem antyferromagnetycznym z temperaturą Néela  $T_N \approx 240\text{ K}$ . Dzięki modelowi Hubbarda, który stanowi najprostsze wyjście poza teorię pasmową, potrafimy wyjaśnić dlaczego tego typu materiały są takimi izolatorami.

Wygodnym kryterium decydującym o tym, czy układ jest metalem, czy izolatorem jest kryterium przerwy energetycznej dla jednoelektronowych wzbudzeń w zerowej temperaturze. Najmniejsza energia jaką musimy dostarczyć, aby do stanu podstawowego układu  $N$  elektronów dodać jeden elektron definiuje nam potencjał chemiczny  $\mu^+(\lambda)$  i wynosi

$$\mu^+(\lambda) = E_G(N+1, \lambda) - E_G(N, \lambda), \quad (4.1)$$

gdzie  $\lambda$  jest zbiorem parametrów opisujących oddziaływania w układzie. Podobnie energia potrzebna na dodanie jednego elektronu do układu  $N-1$  elektronów (lub zabranie jednego elektronu z układu  $N$  elektronów – kreacja dziury) wynosi

$$\mu^-(\lambda) = E_G(N, \lambda) - E_G(N-1, \lambda). \quad (4.2)$$

Wartość przerwy energetycznej, czyli najmniejsza ilość energii potrzebnej do wzbudzenia układu do stanu, w którym może on przewodzić prąd elektryczny (w zerowej temperaturze) definiowana jest jako różnica wartości obu potencjałów [50]

$$\Delta(\lambda) = \mu^+(\lambda) - \mu^-(\lambda) \quad (4.3)$$

Układ, dla którego  $\Delta > 0$  jest izolatorem. Oczywiście stosowanie tego kryterium nie zawsze jest poprawne, np. nie możemy go stosować do nadprzewodników typu BCS lub do pasmowych antyferromagnetyków. Jednak w wielu wypadkach to kryterium uważane jest za wystarczające.

Rozważmy teraz D-wymiarową, kubiczną prostą sieć krystaliczną (SC) o stałej sieci  $R$ , zbudowaną z atomów wodoru<sup>1</sup> o promieniach  $a_0$ . Otrzymujemy w ten sposób układ  $N$  elektronów zanurzonych w regularnej sieci składającej się z  $N$  protonów, co prowadzi do powstania pasma wypełnionego do połowy. Jeśli założymy, że efektywne oddziaływanie elektron-elektron ma charakter lokalny i elektrony głównie zajmują położenia bliskie węzłów sieci, to układ będzie dość dobrze opisywany hamiltonianem Hubbarda. Uznajmy dalej za zasadne przybliżenie ciasnego wiązania, tzn. założmy, że elektrony mogą wykonywać skoki jedynie między najbliższymi atomami, a relacja dyspersji przyjmuje postać

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t \sum_{i=1}^D \cos(k_i a). \quad (4.4)$$

Szerokość pasma wynosi  $W = 2zt$ , gdzie  $z = 2D$  jest liczbą najbliższych sąsiadów, a  $t > 0$  jest całką przeskoku między najbliższymi sąsiadami (amplitudą efektu tunelowania elektronu między najbliższymi sąsiadami), która zależy od odległości między atomami.

---

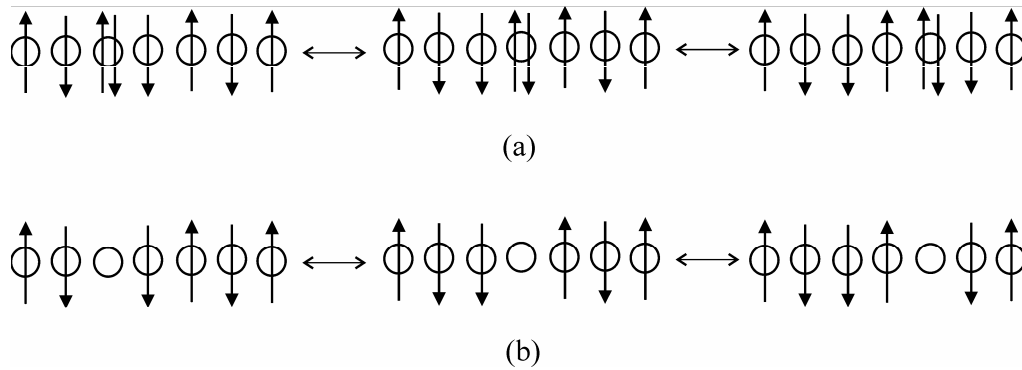
<sup>1</sup> Należy zaznaczyć, że w realnych kryształach wodór oraz fluorowce tworzą w węzłach sieci dwuatomowe molekuly ( $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $I_2$ ) o bardzo dużej energii wiązania i nie jest do końca pewne, czy krystaliczny wodór, nawet pod dużym ciśnieniem jest metalem. Tu jednak modelujemy w najprostszy sposób sieć z jednym elektronem walencyjnym.



Jeśli odległości między atomami wodoru są duże ( $R \gg a_0$ ), to przekrywanie funkcji falowych opisujących elektrony centrowane na sąsiednich węzłach są małe. Mamy zatem do czynienia z układem (wąskopasmowym) silnie skorelowanych elektronów, gdyż  $W \ll U$ . Ponieważ mamy równą liczbę elektronów i węzłów sieci, więc w stanie podstawowym takiego układu, każdy węzeł będzie obsadzony pojedynczym elektronem. Dodanie do tego układu dodatkowego elektronu możemy traktować jak wzbudzenie ładunkowe, które może poruszać się w sieci jak pokazuje Rysunek 4.1a. Towarzyszy temu powstanie podpasma energetycznego o szerokości  $W_1$  zależnej od stosunku  $U/W$ . Jest to tzw. *górne podpasmo Hubbarda* opisujące widmo energetyczne wzbudzeń ładunkowych dla dodatkowego elektronu dodanego do stanu podstawowego układu elektronów z pasmem wypełnionym do połowy. A zatem energia potrzebna na dodanie dodatkowego elektronu, równa potencjałowi chemicznemu (4.1), wynosi  $\mu^+ = U - W_1/2$ . Z kolei zabranie z tego układu, znajdującego się w stanie podstawowym, jednego elektronu prowadzi do powstania dziury, która również może przemieszczać się w sieci (patrz Rys. 4.1b). Takiemu wzbudzeniu odpowiada tzw. *dolne podpasmo Hubbarda* o szerokości  $W_2$  także zależnej od stosunku  $U/W$ , a energia potrzebna na zabranie jednego elektronu, równa potencjałowi chemicznemu (4.2), wynosi  $\mu^- = W_2/2$ . Przerwa energetyczna (4.3) dla wzbudzeń ładunkowych w opisywanym tu przypadku wynosi

$$\Delta = \mu^+ - \mu^- = U - (W_1 + W_2)/2 \approx U - W. \quad (4.5)$$

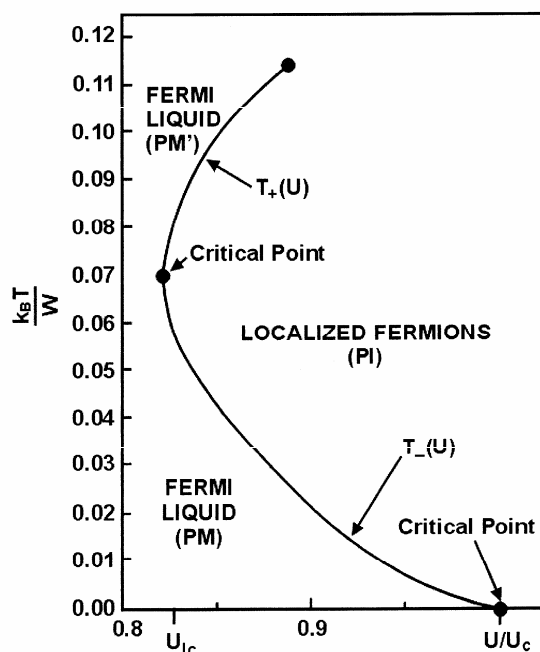
W przypadku silnych korelacji  $W \ll U$ , a zatem  $\Delta > 0$ , czyli układ będzie izolatorem Motta-Hubbarda odpowiadającym pojedynczemu obsadzeniu poszczególnego stanu atomowego w sieci. W przypadku braku degeneracji orbitalnej stan podstawowy takiego izolatora będzie stanem antyferromagnetycznym ze spinem  $S = 1/2$  na atom. Jak pokazano w pracach [51, 52], stan taki jest zaindukowany oddziaływaniem kinetycznej wymiany.



Rys. 4.1 Schematyczne przedstawienie koherentnych przeskoków elektronów, które możemy traktować jak (a) ruch podwójnych obsadzeń odpowiadający wzbudzeniom w górnym podpaśmie Hubbarda oraz (b) ruch dziur stanowiących wzbudzenia w dolnym podpaśmie Hubbarda. W obu przypadkach liczba podwójnych obsadzeń jest zachowana.

W drugiej skrajnej sytuacji, gdy odległości między atomami wodoru są małe ( $R \approx a_0$ ), funkcje falowe elektronów na sąsiednich węzłach przekrywają się, elektrony są silnie zdelokalizowane, a odpowiadające im pasmo jest bardzo szerokie ( $W \gg U$ ). Górne i dolne podpasmo Hubbarda w tym przypadku przekrywają się, a tym samym przerwa energetyczna między nimi znika. Układ w tym stanie jest bardzo dobrze opisywany przez teorię pasmową i powinien być paramagnetycznym metalem. W rzeczywistości układ jest antyferromagnetykiem pasmowym, który w granicy  $W \ll U$  przechodzi w antyferromagnetyk Slatera [4].

Najciekawsza wydaje się być sytuacja pośrednia  $U \approx W$ . Załóżmy, że początkowo odległości między atomami są duże i układ jest izolatorem. Jeśli będziemy zmniejszać odległości między atomami, np. zwiększając ciśnienie, należy się spodziewać, że oba podpasma Hubbarda, górne i dolne, będą się stopniowo zbliżać do siebie. Wreszcie, przy pewnej krytycznej wartości stosunku  $(U/W)_c$ , rozpoczyna się proces nachodzenia na siebie obu podpasm i następuje przejście izolator-metal. Ten typ przejścia fazowego izolator-metal nazywamy przejściem Motta lub *przejściem Motta-Hubbarda*. Uważa się, że to przejście ma charakter *kwantowego przejścia fazowego*. Tego typu przejście przedstawiono na Rys. 4.2 wziętym z pracy Spalka i współpracowników [52] (zob.też [53-55]).



Rys. 4.2. Diagram fazowy na płaszczyźnie  $k_B T/W - U/W$  przedstawiający linie rozdzielające fazę paramagnetycznego metalu (PM, PM') i fazy izolatora (PI) (Spalek i współautorzy [52]).

W najprostszym opisie przejścia fazowego Motta-Hubbarda nie rozważa się możliwości porządkowania się momentów magnetycznych. Należałoby zatem uzupełnić ten obraz o przejście do stanu magnetycznego, w którym układ w stanie izolatora wykazuje daleko-zasięgowe uporządkowanie antyferromagnetyczne. W dotychczasowych rozważaniach zaniedbywaliśmy oddziaływanie wymienne pomiędzy zlokalizowanymi spinami. Z powodu występowania kwantowego efektu tunelowania elektronów pomiędzy sąsiadami nawet silnie zlokalizowane elektrony ( $U \gg W$ ) wykonują wirtualne przeskoki między najbliższymi sąsiadami. Uwzględnienie oddziaływania wymiennego towarzyszącego tym wzbudzeniom elektronowym prowadzi, w przypadku stanu podstawowego z pasmem wypełnionym do połowy, do antyferromagnetycznego uporządkowania spinów z całą wymianą  $J \sim t^2/U$  (dla  $t \ll U$ ) [56] i wzbogaca diagram przedstawiony na Rysunku 4.2.

Jak już mówiliśmy, w przypadku dużych korelacji,  $U \gg W$  i temperatur wyższych od temperatury Néela mamy zwykły izolator Motta-Hubbarda, gdyż skala energii wzbudzeń ładunkowych  $\Delta\mu \approx U - W$  jest dużo większa od skali energii wzbudzeń spinowych  $J \sim 4t^2/U$ . Jednak w obszarze temperatur poniżej temperatury Néela układ

porządkuje się antyferromagnetycznie, czyli następuje termodynamiczne przejście fazowe od paramagnetycznego izolatora Motta-Hubbarda do antyferromagnetycznego izolatora Motta-Heisenberga.

W przypadku słabego oddziaływania tj. oddziaływań, poniżej wartości krytycznej  $U_c$  dla kwantowego przejścia fazowego i temperatur wyższych od temperatury Néela, układ jest paramagnetycznym metalem. Po przekroczeniu temperatury Néela obserwujemy termodynamiczne przejście fazowe od paramagnetycznego stanu metalicznego do stanu antyferromagnetycznego pasmowego (Slatera).

W rozwiązaniu ścisłym Lieb-Wu dla jednowymiarowego modelu Hubbarda dla pasma wypełnionego do połowy, minimalna energia wzbudzeń dziurowych wynosi [57]

$$\frac{\Delta E}{t} = -2 + 2u + 2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega J_1(\omega) e^{-\omega u}}{\omega \cosh(\omega u)} d\omega, \quad (4.6)$$

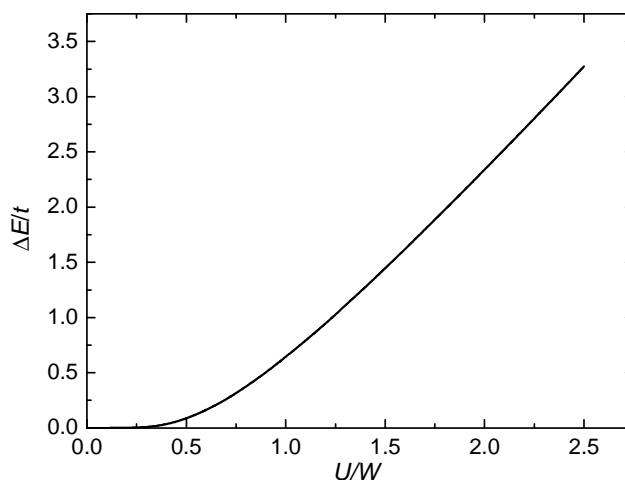
gdzie  $u = U/4t$ . Została ona przedstawiona na Rys. 4.3 w funkcji  $U/W$ . Takiej samej energii wymaga wzbudzenie ładunkowe, tym samym przerwa energetyczna dla łańcucha Hubbarda z pasmem wypełnionym do połowy i  $U > 0$  jest zawsze dodatnia.

Obecność przerwy energetycznej możemy sprawdzić również inaczej. Zdefiniujemy potencjał chemiczny jako pochodną energii stanu podstawowego  $E_G$  po liczbie elektronów na węzeł  $n$

$$\mu = \frac{\partial E_G}{\partial n}. \quad (4.7)$$

Nieciągłość potencjału chemicznego w punkcie  $n = 1$  świadczy o występowaniu przerwy energetycznej. Ścisłe rozwiązanie jednowymiarowego modelu Hubbarda cechuje nieciągłość potencjału w punkcie  $n = 1$  dla dowolnego  $U > 0$  [36]. Dla dużych wartości  $U$ , zostało to pokazane *explicite* przez Takahashiego [57].

Powyższe fakty świadczą o tym, że łańcuch Hubbarda z pasmem wypełnionym do połowy i dodatnim oddziaływaniem  $U$ , jest zawsze izolatorem. Innymi słowy, krytyczną wartością oddziaływania, dla której zachodzi przejście metal-izolator jest  $U_c = 0$ .



Rys. 4.3. Minimalna energia wzbudzeń ładunkowych w jednowymiarowym modelu Hubbarda z pasmem wypełnionym do połowy, w funkcji stosunku  $U/W$  (por. [57]).

Diametralnie inny wynik dostajemy w przybliżeniu GWF. Potencjał chemiczny (4.7) liczony w punkcie  $n = 1$  wykazuje nieciągłość jedynie dla  $U = \infty$  [41]. A zatem, w przeciwieństwie do rozwiązania Lieb-Wu, według, którego łańcuch Hubbarda jest izolatorem, w rozwiązaniu GWF łańcuch Hubbarda jest metalem dla wszystkich  $U < \infty$ . Jeszcze inną sytuację dostajemy w przybliżeniu GA, w którym przejście metal-izolator występuje dla pewnej skończonej wartości  $U = U_c$  [44].

W następnym rozdziale przedyskutujemy te koncepcje po uwzględnieniu procedury optymalizacji jednocząstkowych funkcji falowych, co pozwoli na analizę otrzymanych wyników w funkcji odległości międzyatomowych.

## 5. Metoda zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera: uwagi ogólne

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej reprezentacja Schrödingera i reprezentacja liczb obsadzeń są sobie równoważne. Wydawać by się mogło, że użycie formalizmu drugiego kwantowania dla opisu stanów elektronowych jest w zasadzie jedynie kwestią notacji. Jeśli wielocząstkowa funkcja falowa  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  opisuje stan układu  $N$  cząstek zapisany w formalizmie Schrödingera (w przestrzeni Hilberta), to w formalizmie drugiego kwantowania (w przestrzeni Focka) stan ten może być zdefiniowany następująco [58]

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{\Psi}_{\sigma_1}^+(\mathbf{r}_1) \dots \hat{\Psi}_{\sigma_N}^+(\mathbf{r}_N) |0\rangle. \quad (5.1)$$

Korzystając z własności operatorów pola, możemy znaleźć relację odwrotną, czyli z wyrażenia (5.1) wyliczyć funkcję falową

$$\psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \hat{\Psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \dots \hat{\Psi}_{\sigma_N}(\mathbf{r}_N) | \Phi \rangle. \quad (5.2)$$

Przypomnijmy definicję operatora pola dla pojedynczego pasma

$$\hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i w_i(\mathbf{r}) a_{i\sigma}. \quad (5.3)$$

Sumowanie w definicji (5.3) przebiega po wszystkich  $N$  stanach jednocząstkowych w paśmie. Baza  $\{w_i(\mathbf{r})\}$  może być wybrana dowolnie, ale musi być kompletna co oznacza, że w ogólności musi być nieskończona.<sup>1</sup> Główne przybliżenie jakie będziemy musieli

---

<sup>1</sup> Pomijamy tutaj, oczywiście, fakt, że definiowanie modelu Hubbarda jednopasmowego, czy operatora pola w oparciu o bazę jednocząstkową dla pojedynczego pasma wprowadza już na starcie bazę niekompletną.

zastosować polega na zastąpieniu bazy  $\{w_i(\mathbf{r})\}$  ( $i = 1, \dots, N$ ) bazą mniejszą. Jeśli do konstruowania operatorów pola użyjemy bazy złożonej z  $M < N$  jednocząstkowych stanów:

$$\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}) \approx \sum_{i=1}^M w_i a_{i\sigma}, \quad (5.4)$$

to stany układu  $N$  cząstek w tej ograniczonej przestrzeni Focka będziemy mogli zapisać w postaci

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j_1 \dots j_N=1}^M C_{j_1 \dots j_N} a_{j_1}^+ \dots a_{j_N}^+ |0\rangle, \quad (5.5)$$

a  $N$ -cząstkową funkcję falową w postaci

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{N!} \sum_{i_1 \dots i_N}^M \sum_{j_1 \dots j_N}^M \langle 0 | a_{i_1} \dots a_{i_N} a_{j_1}^+ \dots a_{j_N}^+ | 0 \rangle C_{j_1 \dots j_N} w_{i_1}(\mathbf{r}_1) \dots w_{i_N}(\mathbf{r}_N). \quad (5.6)$$

Współczynniki  $C_{j_1 \dots j_N}$  można wyliczyć albo przez bezpośrednią diagonalizację hamiltonianu, albo innymi metodami np. metodą Lanczosa, natomiast jednocząstkowe funkcje falowe tworzące bazę  $\{w_i(\mathbf{r})\}$  będą renormalizowane przy pomocy metody, którą zostanie opisana dalej.

Zauważmy, że formalizm drugiego kwantowania odziela w pewnym sensie aspekt wielocząstkowy od aspektu jednocząstkowego. Współczynniki  $C_{j_1 \dots j_N}$  kryją w sobie aspekt wielocząstkowy, natomiast parametry hamiltonianu, takie jak np. całka przesko-ku  $t_{ij}$ , czy parametr  $V_{ijkl}$ , aspekt jednocząstkowy, gdyż

$$t_{ij} \equiv \langle w_i | H_1 | w_j \rangle = \int d^3\mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r}) H_1 w_j(\mathbf{r}), \quad (5.7)$$

gdzie

$$H_1 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (5.8)$$

oraz

$$V_{ijkl} \equiv \langle w_i w_j | V | w_k w_l \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 w_i^*(\mathbf{r}_1) w_j^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) w_k(\mathbf{r}_1) w_l(\mathbf{r}_2). \quad (5.9)$$

Zauważmy też, że liczenie wartości parametrów  $t_{ij}$  i  $V_{ijkl}$  jest procesem niezależnym od procesu diagonalizacji hamiltonianu w przestrzeni Focka, w czasie której znajdujemy parametry  $C_{j_1 \dots j_N}$ . Jest to szczególnie widoczne podczas liczenia energii stanu podstawowego

$$E_G \equiv \langle H \rangle = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} V_{ijkl} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{l\sigma} a_{k\sigma} \rangle, \quad (5.10)$$

gdzie średnie  $\langle \dots \rangle$  dla stanu podstawowego  $|\Phi_G\rangle$  liczone są po wszystkich możliwych obsadzeniach stanów jednocząstkowych, dla których, przy ustalonych (wyliczonych wcześniej) parametrach  $t_{ij}$  i  $V_{ijkl}$  energia układu jest najmniejsza. Dlatego energię stanu podstawowego (5.10) możemy traktować jak funkcjonał. W najbardziej ogólnym przypadku, gdy liczba cząstek układu może się zmieniać, a baza  $\{w_i(\mathbf{r})\}$  złożona jest z nieortogonalnych funkcji, funkcjonał ten przyjmuje postać

$$F\{w_i(\mathbf{r})\} = E_G\{w_i(\mathbf{r})\} - \sum_{i \geq j, \sigma} (\lambda_{ij} + \mu) \int d^3 \mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}) \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle. \quad (5.11)$$

W przypadku układów o stałej liczbie cząstek i stosowaniu ortonormalnej bazy  $\{w_i(\mathbf{r})\}$ , zarówno potencjał chemiczny  $\mu$ , jak i współczynniki Lagrange'a  $\lambda_{ij}$  są zerowe, więc równanie Lagrange'a-Eulera wynikające z definicji funkcjonału (5.11) będzie następujące

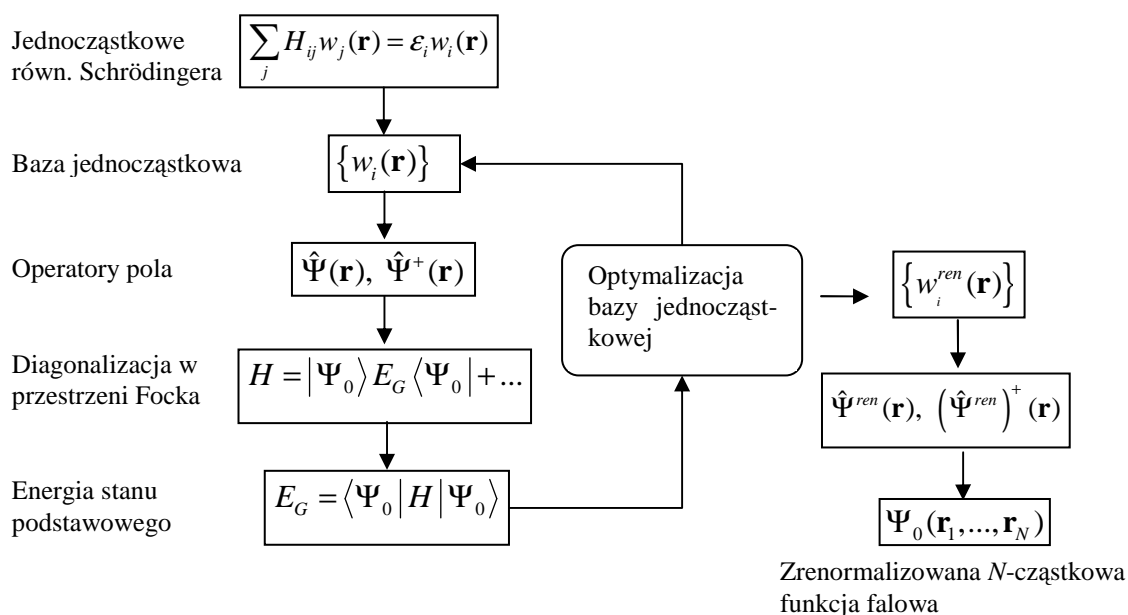
$$\frac{\delta E_G}{\delta w_i^*(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \frac{\delta E_G}{\delta \nabla w_i^*(\mathbf{r})} = 0. \quad (5.12)$$

Równanie (5.12) jest w ogólności bardzo trudne do rozwiązania. W najprostszym przypadku, redukuje się ono do równania falowego Hartree-Focka. W opisywanej metodzie zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji falowych, w celu rozwiązania równania



(5.12) proponuje się konkretną postać funkcji bazowych, które następnie optymalizuje się ze względu na jeden parametr określający klasyczny promień orbity elektronu. Postać funkcji bazowych przedstawiona zostanie poniżej.

Podsumowując przedstawioną metodę, opiszmy w skrócie ogólny schemat postępowania. Na wstępie wybieramy (lub znajdujemy np. rozwiązując jednocząstkowe równanie Schrödingera) bazę jednocząstkowych funkcji falowych i opieramy na niej konstrukcję operatorów pola. W następnym kroku diagonalizujemy otrzymany w ten sposób hamiltonian i znajdujemy energię stanu podstawowego. W kolejnym kroku modyfikujemy naszą bazę funkcji falowych i wracamy do punktu pierwszego. Postępujemy tak, aż do osiągnięcia optymalnej bazy funkcji jednocząstkowych, dla której energia stanu podstawowego będzie najmniejsza. Schemat blokowy metody EDABI w postaci diagramu prezentuje Rysunek 5.1.



Rys. 5.1. Schemat blokowy metody EDABI

Przedstawiony powyżej schemat postępowania został wykorzystany m.in. w pracach [16-23] dotyczących głównie układów nanoskopowych, dla których możliwe było wykonanie ścisłej diagonalizacji hamiltonianu lub użycie metody numerycznej Lanczosa. W tej wersji, dla opisanej metody, zaproponowano nazwę EDABI stanowiącej akronim wyrażenia **Exact Diagonalization ab Initio Approach**. W niniejszej rozprawie metoda zostanie wykorzystana do badania układów nieskończonych. Część wyników tych ana-

liz wykonanych dla łańcucha Hubbarda, można znaleźć w [20, 59] oraz dla układów o wyższych wymiarowościach w [60]. W przypadku układów nieskończonych będziemy stosować głównie metody przybliżone, wyjątek stanowi łańcuch Hubbarda, dla którego istnieje rozwiązanie dokładne Lieb-Wu. Jednak jedyna różnica w schemacie postępowania pomiędzy metodą EDABI, a metodą zastosowaną w tej rozprawie, będzie polegała na pominięciu etapu diagonalizacji hamiltonianu. Ten etap został już wykonany w ramach zastosowanych metod (rozwiązanie Lieb-Wu modelu jednowymiarowego i oba przybliżenia Gutzwillera – GA i GWF). Nam pozostaje jedynie użyć gotowych wzorów na energię stanu podstawowego. Zauważmy, że energia stanu podstawowego, zarówno w rozwiązaniu ścisłym, jednowymiarowego modelu Hubbarda, jak i dla obu przybliżeń Gutzwillera jest funkcją parametrów  $t$  i  $U$ , których wartości są niezależne od metody znajdowania energii stanu podstawowego. Właśnie dlatego prace poświęcone układom skorelowanych elektronów przedstawiające własności układów prezentują je w funkcji stosunku  $U/t$ . Jedną z cennych zalet metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji falowych jest to, że możemy dzięki niej znaleźć bezwzględne wartości obu parametrów, a także określić dla jakiej odległości między atomami dany stosunek  $U/t$  będzie miał miejsce. A tym samym możemy zbadać własności elektronowe układów w funkcji odległości między atomami.

Na możliwości wyegzekwowania takiego programu zasadza się idea pomieszczenia I i II kwantowania, a nie tylko użycia albo I, albo II kwantowania do analizy problemów wielociałowych. Język cząstkowy (II kwantowania) pozwala na uwzględnienie oddziaływania w realistyczny sposób, natomiast język falowy (I kwantowania) pozwala na optymalne dopasowanie orbity elektronu w sytuacji, gdy występuje oddziaływanie.

## 5.1. Hamiltonian startowy

Do opisu analizowanych układów użyjemy *rozszerzonego* hamiltonianu Hubbarda o następującej postaci

$$\begin{aligned}
 H = & \varepsilon_a \sum_i n_i + \sum_{i\sigma} t_{ij} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + h.c.) \\
 & + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i<j} K_{ij} n_i n_j + \sum_{i<j} V_{\text{ion-ion}} (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i),
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

gdzie  $\varepsilon_a$  jest energią atomową elektronu,  $t_{ij}$  – całką przeskoku elektronów między węzłami  $i, j$ ,  $U$  – energią oddziaływania kulombowskiego elektronów na tym samym węźle,  $K_{ij}$  – energią oddziaływania kulombowskiego elektronów na węzłach  $i \neq j$  oraz

$$V_{\text{ion-ion}} \stackrel{a.u.}{=} \frac{2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \frac{2}{R_{ij}} \quad (5.14)$$

jest energią oddziaływania kulombowskiego między jonami ułożonymi w położeniach  $i, j \equiv \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ .

Wyraz opisujący energię oddziaływania między elektronami centrowanymi na różnych węzłach możemy przepisać następująco

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} K_{ij} n_i n_j &= \sum_{i<j} K_{ij} (n_i - 1)(n_j - 1) - \sum_{ij} K_{ij} + 2N_e \frac{1}{N} \sum_{i<j} K_{ij} \\ &= \sum_{i<j} K_{ij} \delta n_i \delta n_j + N_e \frac{1}{N} \sum_{i<j} K_{ij} + (N_e - N) \frac{1}{N} \sum_{i<j} K_{ij}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

gdzie  $N_e$  oznacza liczbę elektronów,  $N$  liczbę węzłów, a  $\delta n_i = n_i - 1$ . W stanie izolatora Motta, który przeanalizujemy tutaj, czyli dla  $N_e = N$  (pasma wypełnionego do połowy) mamy:  $\langle \delta n_i \rangle = 0$ . W takim przypadku otrzymamy

$$\sum_{i<j} K_{ij} n_i n_j \approx \sum_{i<j} K_{ij}. \quad (5.16)$$

Ostatecznie hamiltonian (5.13) przyjmuje postać

$$H = \varepsilon_a^{\text{eff}} \sum_i n_i + \sum_{i\sigma} t_{ij} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (5.17)$$

gdzie

$$\varepsilon_a^{\text{eff}} \equiv \varepsilon_a + \frac{1}{N} \sum_{i < j} \left( K_{ij} + \frac{2}{R_{ij}} \right), \quad (5.18)$$

jest efektywną energią atomową. Zauważmy, że obecność wyrazu (5.16) jest konieczna, podobnie jak  $\varepsilon_a$ , gdyż analizujemy wyniki w funkcji  $R$  (por. niżej).

Energia stanu podstawowego w przeliczeniu na jeden atom wynosi

$$\frac{E_G}{N} \equiv \frac{1}{N} \langle H \rangle = \varepsilon_a^{\text{eff}} + \frac{1}{N} \left( \sum_{i\sigma} t_{ij} \langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle + U \sum \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle \right). \quad (5.19)$$

Zwróćmy uwagę na wkład do energii stanu podstawowego pochodzący od efektywnej energii atomowej  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$ . W większości rozwiązań modelu Hubbarda pomija się tego typu wyraz lub co najwyżej traktuje się go jako stały czynnik ustalający jedynie poziom odniesienia energii (por. np. [57]). W naszej metodzie rola tego czynnika jest zasadniczo inna. Ponieważ nasze rachunki będziemy przeprowadzać w funkcji odległości międzyatomowych, zatem energia  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$  nie będzie wielkością stałą. Będzie ona miała wpływ nie tylko na poziom odniesienia, ale również na samą wartość energii stanu podstawowego jaką, dla danej wartości parametru sieci  $R$ , osiągniemy w wyniku optymalizacji jednocząstkowych funkcji falowych. Ponadto żądamy, aby w granicy atomowej, tzn. w granicy dużych odległości między atomami ( $R \rightarrow \infty$ ), energia stanu podstawowego (w przeliczeniu na jeden węzeł) osiągała wartość energii stanu podstawowego atomu wodoru. Takie zachowanie osiągniemy właśnie dzięki obecności wyrazu  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$ .

## 6. Zastosowanie metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera w przybliżeniu ciasnego wiązania

Po omówieniu własności ogólnych i przetestowaniu używanych metod, przystępujemy do realizacji naszego zasadniczego zadania. Jako warunek wstępny, naturalnym wydaje się skonstruowanie próbnej bazy jednocząstkowych funkcji Wanniera z orbitali atomowych, a raczej funkcji podobnych do orbitali atomowych. Różnica między funkcjami, jakich użyjemy do konstrukcji bazy, a orbitalami atomowymi polega na tym, że parametr określający rozmiar orbitala będzie mógł się zmieniać – stanie się naszym parametrem wariacyjnym. W pracy [21] konstrukcja funkcji bazowych oparta została na orbitalach typu  $1s$ ,  $2s$  i  $2p$ . W niniejszej pracy konstrukcja funkcji próbnych będzie oparta jedynie na orbitalach typu  $1s$ , gdyż takie orbitale odzwierciedlają w naturalny sposób logikę modelu Hubbarda. Postać funkcji Wanniera centrowanej na węźle  $i \equiv \mathbf{R}_i$  jest następująca

$$w_i(\mathbf{r}) \equiv \beta \Psi_i(\mathbf{r}) - \gamma \sum_{j=1}^z \Psi_j(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

gdzie  $z$  jest liczbą najbliższych sąsiadów tegoż węzła, a

$$\Psi_i(\mathbf{r}) \equiv \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}. \quad (6.2)$$

Parametr  $\alpha$ , który określa rozmiar  $a$  orbitali składowych poprzez relację  $\alpha = 1/a$ , pełni w metodzie rolę parametru wariacyjnego. Gdyby jako funkcji  $\Psi_i(\mathbf{r})$  użyć dokładnie orbitali  $1s$ , to parametr  $\alpha$  byłby równy odwrotności promienia Bohra  $a_0$  ( $\alpha = 1/a_0$ ). Pozostałe dwa parametry występujące w definicji (6.1) dobierane są tak, aby uzyskać ortogonalną bazę funkcji  $w_i, w_j$ , gdzie  $i, j$  są numerami dowolnych dwóch węzłów będących wzajemnie swoimi najbliższymi sąsiadami. Oczekujemy, że w granicy atomowej, tzn. gdy odległości między atomami są bardzo duże i układ zachowuje się jak

układ niezależnych atomów, funkcje (6.1) w stanie podstawowym każdego z atomów stają się orbitalami  $1s$ , czyli

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \alpha = \alpha_0 = 1/a_0, \quad (6.3)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \beta = 1, \quad \lim_{R \rightarrow \infty} \gamma = 0. \quad (6.4)$$

Ze względu na definicję funkcji (6.1) układ równań ortogonalizacyjnych na parametry  $\beta$  i  $\gamma$ ,

$$\langle w_i | w_i \rangle = 1 \quad \text{i} \quad \langle w_i | w_{j(i)} \rangle = 0, \quad (6.5)$$

jest układem równań kwadratowych. Spośród czterech możliwych rozwiązań tego układu tylko jedno spełnia warunki (6.4), a mianowicie

$$\beta = \frac{A + \sqrt{A^2 - BS_1}}{[2A^2 - BS_1 - zAS_1^2 + 2(A - zS_1^2)\sqrt{A^2 - BS_1}]^{1/2}} \quad (6.6)$$

oraz

$$\gamma = \frac{S_1}{[2A^2 - BS_1 - zAS_1^2 + 2(A - zS_1^2)\sqrt{A^2 - BS_1}]^{1/2}}, \quad (6.7)$$

gdzie

$$A \equiv \sum_{j_1(i)=1}^{\zeta} \langle \Psi_j | \Psi_{j_1(i)} \rangle = \sum_{j_1(j)=1}^{\zeta} \langle \Psi_i | \Psi_{j_1(j)} \rangle, \quad (6.8)$$

$$B \equiv \sum_{j_1(i), j_2(j)=1}^{\zeta} \langle \Psi_{j_1(i)} | \Psi_{j_2(j)} \rangle \quad (6.9)$$

oraz

$$S_1 \equiv \langle \Psi_{\mathbf{R}_i} | \Psi_{\mathbf{R}_{i+1}} \rangle. \quad (6.10)$$

$S_1$  jest całką przekrywania funkcji atomowych (6.2) centrowanych na najbliższych sąsiadach. W ogólnym przypadku

$$S_j \equiv \langle \Psi_{\mathbf{R}_i} | \Psi_{\mathbf{R}_{j(i)}} \rangle, \quad (6.11)$$

będzie oznaczało całkę przekrywania funkcji atomowych (6.2) centrowanych na węzłach  $i$  oraz  $j$ , przy czym  $j$  oznacza tu numer dowolnego węzła należącego do  $j$ -tej strefy koordynacyjnej węzła  $i$ . Poniżej podano szczegółowe wzory na parametry  $A$  i  $B$  dla poszczególnych struktur:

a) łańcuch (CH)

$$A = S_0 + S_2, \quad B = 3S_0 + S_3, \quad (6.12)$$

b) sieć kwadratowa (SQ)

$$A = S_0 + 2S_2 + S_3, \quad B = 9S_0 + 4S_4 + S_6, \quad (6.13)$$

c) sieć trójkątna (TR)

$$A = S_0 + 2S_1 + 2S_2 + S_3, \quad B = S_0 + 15S_1 + 6S_2 + 6S_3 + 6S_4 + S_5, \quad (6.14)$$

d) sieć kubiczna prosta (SC)

$$A = S_0 + 4S_2 + S_4, \quad B = 15S_0 + 8S_3 + 12S_5 + S_8, \quad (6.15)$$

e) sieć kubiczna przestrzenie centrowana (BCC)

$$A = S_0 + 3S_2 + 3S_3 + S_5, \quad B = 27S_1 + 27S_4 + 9S_7 + S_{10}, \quad (6.16)$$

f) sieć kubiczna powierzchniowo centrowana (FCC)

$$\begin{aligned} A &= S_0 + 4S_1 + 2S_2 + 4S_3 + S_4, \\ B &= 4S_0 + 45S_1 + 12S_2 + 36S_3 + 12S_4 + 18S_5 + 4S_6 + 12S_7 + S_9. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Zwróćmy uwagę na występujący w powyższych wzorach parametr  $S_0 \equiv \langle \Psi_{\mathbf{R}_i} | \Psi_{\mathbf{R}_i} \rangle$ . Jest to norma funkcji atomowych  $\Psi_{\mathbf{R}}$ . W przypadku użycia funkcji w postaci (6.2),  $S_0 = 1$ , jednakże z przyczyn technicznych, o którym będzie mowa niżej, orbitale (6.2) były przybliżane kombinacją gaussianów, której norma nieco odbiega od wartości 1. Z tego powodu, aby dostać dobrze unormowane funkcje Wanniera (6.1), w powyższych wyrażeniach, nie należy zastępować parametru  $S_0$  przez 1.

Należy również zwrócić uwagę na to, że całki przekrywania  $S_1$  nie należy utożsamiać z całką przekrywania funkcji atomowych centrowanych na węzłach odległych o  $R$  (parametr sieci), gdyż w przypadku sieci BCC i FCC odległość między najbliższymi sąsiadami jest mniejsza od parametru sieci; dla sieci BCC jest to  $(\sqrt{3}/2)R$ , a dla sieci FCC  $(\sqrt{2}/2)R$ .

## 6.1. Średnia energia kinetyczna nieskorelowanych elektronów

W przybliżonym rozwiązaniu modelu Hubbarda, nazywanym ansatzem Gutzwillera (GA), we wzorze opisującym energię stanu podstawowego, pojawia się średnia energia kinetyczna układu nieskorelowanych elektronów (w przeliczeniu na jeden atom)

$$\bar{\varepsilon} = N_a^{-1} \langle \Psi_0 | \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \varepsilon(\mathbf{k}) < 0, \quad (6.18)$$

gdzie



$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_a} \sum_{i,j(i)} t_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (6.19)$$

Występująca w wyrażeniu (6.18) liczba 2 wynika z sumowania po zmiennej spinowej  $\sigma$ , gdyż zakładamy niezależność energii kinetycznej od spinu. Równanie (6.19) jest tzw. związkiem dyspersyjnym, którego postać jest zależna od symetrii układu. Jeśli dla uproszczenia zapisów przyjmiemy  $R = 1$ , to w przybliżeniu ciasnego wiązania związki dyspersyjne dla badanych struktur przyjmują postaci przedstawione w Tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Związki dyspersyjne analizowanych struktur w przybliżeniu ciasnego wiązania ( $R = 1$ ).

Typ sieci	$\varepsilon(\mathbf{k})$
CH	$-2t \cos k_x$
SQ	$-2t(\cos k_x + \cos k_y)$
TR	$-2t \left( \cos k_x + 2 \cos(k_x/2) \cos(\sqrt{3}k_y/2) \right)$
SC	$-2t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)$
BCC	$-8t \cos(k_x/2) \cos(k_y/2) \cos(k_z/2)$
FCC	$-4t \left( \cos(k_x/2) \cos(k_y/2) + \cos(k_x/2) \cos(k_z/2) + \cos(k_y/2) \cos(k_z/2) \right)$

W granicy termodynamicznej wyrażenie (6.18) przyjmuje postać

$$\bar{\varepsilon} = 2/V^* \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \varepsilon(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k}, \quad (6.20)$$

gdzie  $V^*$  jest objętością komórki elementarnej sieci odwrotnej.

Aby wyliczyć średnią energię kinetyczną (6.20) wygodnie jest wprowadzić gęstość stanów  $\rho(\varepsilon)$  po energiach określającą liczbę stanów mieszczących się w obszarze pomiędzy  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon$ , a  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon + d\varepsilon$  w strefie Brillouina sieci odwrotnej. Gęstość stanów możemy zdefiniować na wiele sposobów [61], np.

$$\rho(\varepsilon) \equiv 1/V^* \int_{|\mathbf{k}| < k_F} d^3\mathbf{k} = 1/V^* \int \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k}, \quad (6.21)$$

gdzie  $\delta$  jest funkcją Kroneckera.

Korzystając z definicji (6.21) możemy zapisać wzór na energię kinetyczną w postaci

$$\bar{\varepsilon} = 2 \int_{-\infty}^{\mu} \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (6.22)$$

Ponieważ będziemy zajmować się własnościami układu w zerowej temperaturze, potencjał chemiczny  $\mu$  występujący w wyrażeniu (6.22) możemy zastąpić energią Fermiego.

Dla nieskończonego układu jednowymiarowego (łańcucha Hubbarda), możemy znaleźć analityczną postać gęstości stanów. Zgodnie z definicją (6.21), dla łańcucha dostajemy

$$\rho(\varepsilon) = R/(2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} dk' \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon(k')). \quad (6.23)$$

Korzystając z własności funkcji  $\delta$ -Kroneckera oraz ze związku dyspersyjnego dla łańcucha (Tabela 6.1) możemy napisać

$$\delta(\varepsilon(k) - \varepsilon(k')) = \left| \frac{\partial \varepsilon(k')}{\partial k'} \right|_{k'=k}^{-1} \delta(k - k') = \frac{\delta(k - k')}{2Rt |\sin(kR)|}. \quad (6.24)$$

Wstawiając wyrażenie (6.24) do wyrażenia (6.23) dostajemy

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi t |\sin(kR)|} = \frac{1}{2\pi t \sqrt{1 - \cos^2(kR)}}. \quad (6.25)$$

Ze związku dyspersyjnego wynika, że

$$kR = \arccos\left(\frac{-\varepsilon}{2t}\right). \quad (6.26)$$

Zatem ostatecznie, gęstość stanów nieskończonego łańcucha możemy zapisać następująco

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi t} \left(1 - \left(\frac{\varepsilon}{2t}\right)^2\right)^{-1/2}. \quad (6.27)$$

Postać gęstości stanów łańcucha (6.27) pozwala wyliczyć analitycznie średnią energię kinetyczną nieskorelowanych elektronów (6.22)

$$\bar{\varepsilon} = -4t / \pi. \quad (6.28)$$

Niestety, znalezienie analitycznych postaci gęstości stanów dla pozostałych układów jakimi zajmujemy się w niniejszej rozprawie jest niemożliwe, możemy je wyliczyć jedynie numerycznie. Do numerycznego wyznaczania gęstości stanów wybrano metodę zastosowaną po raz pierwszy w 1972 roku przez Buchheita i Loly [62]. Jest to metoda probabilistyczna. Polega ona na wygenerowaniu, za pomocą generatorów liczb pseudolosowych o rozkładzie równomiernym, bardzo dużej liczby wektorów falowych z pierwszej strefy Brillouina<sup>1</sup> i wyliczeniu dla nich energii zgodnie z założonym związkiem dyspersyjnym. Przedział energii wynikający z danego związku dyspersyjnego dzielimy na małe przedziały i zliczamy liczbę wygenerowanych wektorów falowych, dla których energia mieści się w danym przedziale. Jak podkreślają autorzy pracy [62], zaprezentowana metoda liczenia gęstości stanów jest bardzo podobna do mechanizmu wynikającego z definicji (6.21), porównują ją również do procesu pomiarowego wykonywanego analizatorem wielokanałowym. W cytowanej tu pracy, autorzy dzielili energię na 100 przedziałów, a liczba generowanych przez nich wektorów stanów wynosiła  $3 \cdot 10^5$ . W niniejszej rozprawie, energia dzielona była na 500 przedziałów, a liczba gene-

---

<sup>1</sup> Korzystając z symetrii sieci odwrotnej możemy ograniczyć się do odpowiedniego fragmentu strefy Brillouina.

rowanych wektorów wynosiła  $10^9$ . Otrzymane tą metodą wyniki dla wszystkich sześciu analizowanych układów (w tym również dla łańcucha) przedstawiono na Rysunku 6.1. Otrzymane wyniki numeryczne dla łańcucha bardzo dobrze odtwarzają rozwiązania analityczne (6.27) i (6.28). Wykonano również obliczenia gęstości stanów sieci hyper-kubicznych o wymiarowościach  $D = 4, 5, 10$  i  $1000^1$ . Wynik otrzymany już dla  $D = 10$  dość dobrze pasuje do analitycznej postaci gęstości stanów sieci hyper-kubicznej o nieskończonej wymiarowości ( $D \rightarrow \infty$ ) [42]

$$\rho(\varepsilon) = \lim_{D \rightarrow \infty} \frac{1}{2t\sqrt{\pi D}} e^{-(\varepsilon/2t\sqrt{D})^2}. \quad (6.29)$$

Jak pokazał Wolff [63], jedynie przyjęcie skalowania  $t = t^*/(2D)^{1/2}$  z ustaloną wartością  $t^*$ , prowadzi do skończonej gęstości stanów przy  $D \rightarrow \infty$  i, co za tym idzie, skończonej wartości średniej energii kinetycznej nieoddziałujących elektronów. Porównanie gęstości stanów sieci hyper-kubicznych o różnych wymiarowościach zaprezentowano na Rysunku 6.2 (przyjęto  $t^* = 1$ ). Zarówno Rysunek 6.2, jak i zawartość Tabeli 6.3 potwierdzają zbieżność rozwiązań przy  $D \rightarrow \infty$  dla skalowania Wolffa  $t = t^*/(2D)^{1/2}$ .

Z Rysunku 6.1. widać, że gęstości stanów wszystkich analizowanych sieci, z wyjątkiem sieci trójkątnej (TR) oraz sieci FCC są symetryczne. Ponieważ rozważamy przypadek pasma wypełnionego do połowy, energie Fermiego sieci charakteryzujących się symetryczną gęstością stanów są równe 0 (jeśli przyjmiemy, że punkt odniesienia  $\varepsilon_a^{eff} = 0$ ). Energie Fermiego sieci TR i sieci FCC zostały wyliczone, przy okazji wyznaczenia gęstości stanów. Są one większe od 0 i wynoszą:  $\varepsilon_F = 0,311t$  dla sieci TR oraz  $\varepsilon_F = 0,912t$  dla sieci FCC.

Zwróćmy uwagę na osobliwości występujące na wykresach gęstości stanów przedstawionych na Rys. 6.1. Są to tzw. osobliwości van Hove'a [64] związane z tymi energiami, dla których  $\nabla \varepsilon(\mathbf{k}) = 0$ , czyli takimi, dla których  $\varepsilon(\mathbf{k})$  jest ekstremalne na ekwipowierzchni  $S(\varepsilon)$ . Van Hove wyróżniał dwa typy osobliwości jeden z nich prowadzi do logarytmicznej rozbieżności gęstości stanów (jak w przypadku łańcucha na brze-

---

<sup>1</sup> W przypadku sieci hyper-kubicznych ograniczono liczbę generowanych wektorów falowych do  $10^7$ .

gach przedziału energii) drugi prowadzi do zachowania granicznego podobnego jak dla funkcji typu pierwiastek kwadratowy po jednej stronie i jak funkcja liniowa po drugiej stronie osobliwości. Jelitto [61] wskazuje również na różnice między osobliwościami związanymi z energiami osiagającymi ekstremum w izolowanych punktach powierzchni  $S(\varepsilon)$  oraz takimi, dla których  $\nabla\varepsilon(\mathbf{k})$  znika w jednowymiarowych obszarach powierzchni  $S(\varepsilon)$ . Bassani [65] przeprowadził szczegółową analizę osobliwości van Hove'a w trójwymiarowej przestrzeni i pokazał, że istnieją aż cztery typy osobliwości zależnie od tego, czy mamy do czynienia z minimum, maksimum, czy też punktem siodłowym energii.

Opisaną wyżej procedurę wyznaczania gęstości stanów wykorzystano do wyliczenia średnich energii kinetycznych nieskorelowanych elektronów (w przeliczeniu na jeden atom). Wyniki tych obliczeń zebrano w Tabeli 6.2. Policzono również średnią energię kinetyczną dla sieci hyperkubicznych o różnych wymiarowościach z użyciem skalowania  $t = t^*/(2D)^{1/2}$  z wartością  $t^* = 1$ . Warto zwrócić uwagę na dość szybką zbieżność ciągu energii średnich ze wzrostem wymiarowości  $D$  sieci hyperkubicznych (zob. Tabela 6.3). Tak policzone gęstości stanów i średnie energie pasmowe zostaną użyte do dalszych obliczeń.

Tabela 6.2 Średnie energie pasmowe analizowanych struktur w przybliżeniu ciasnego wiązania

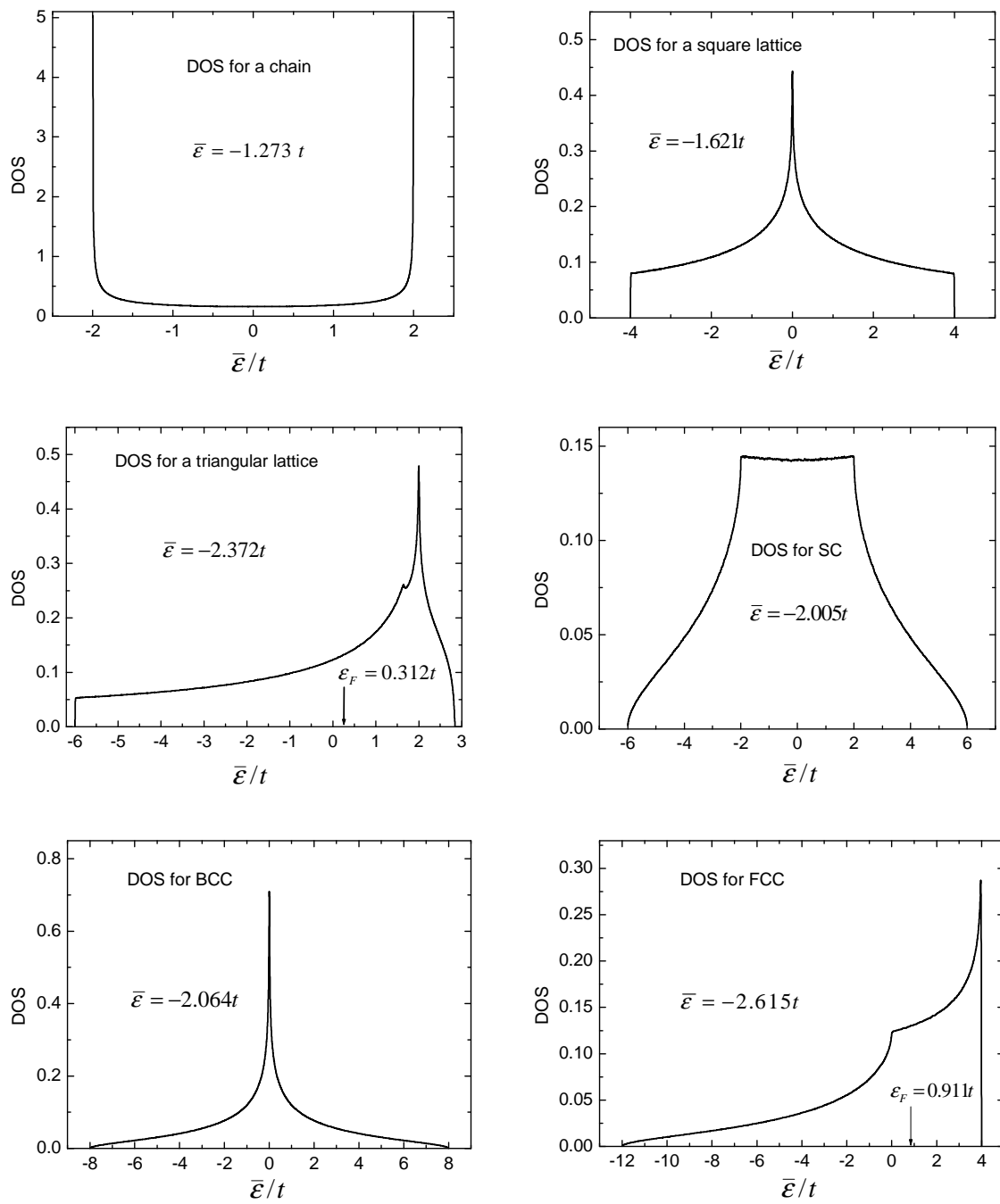
Łańcuch (CH)	$\bar{\varepsilon} = -1,273t^a$
Sieć kwadratowa (SQ)	$\bar{\varepsilon} = -1,621t$
Sieć trójkątna (TR)	$\bar{\varepsilon} = -2,372t$
Sieć kubiczna prosta (SC)	$\bar{\varepsilon} = -2,005t$
Sieć kubiczna centrowana przestrzennie (BCC)	$\bar{\varepsilon} = -2,064t$
Sieć kubiczna centrowana powierzchniowo (FCC)	$\bar{\varepsilon} = -2,615t$

<sup>a</sup> dokładnie  $\bar{\varepsilon} = -4t/\pi$ .

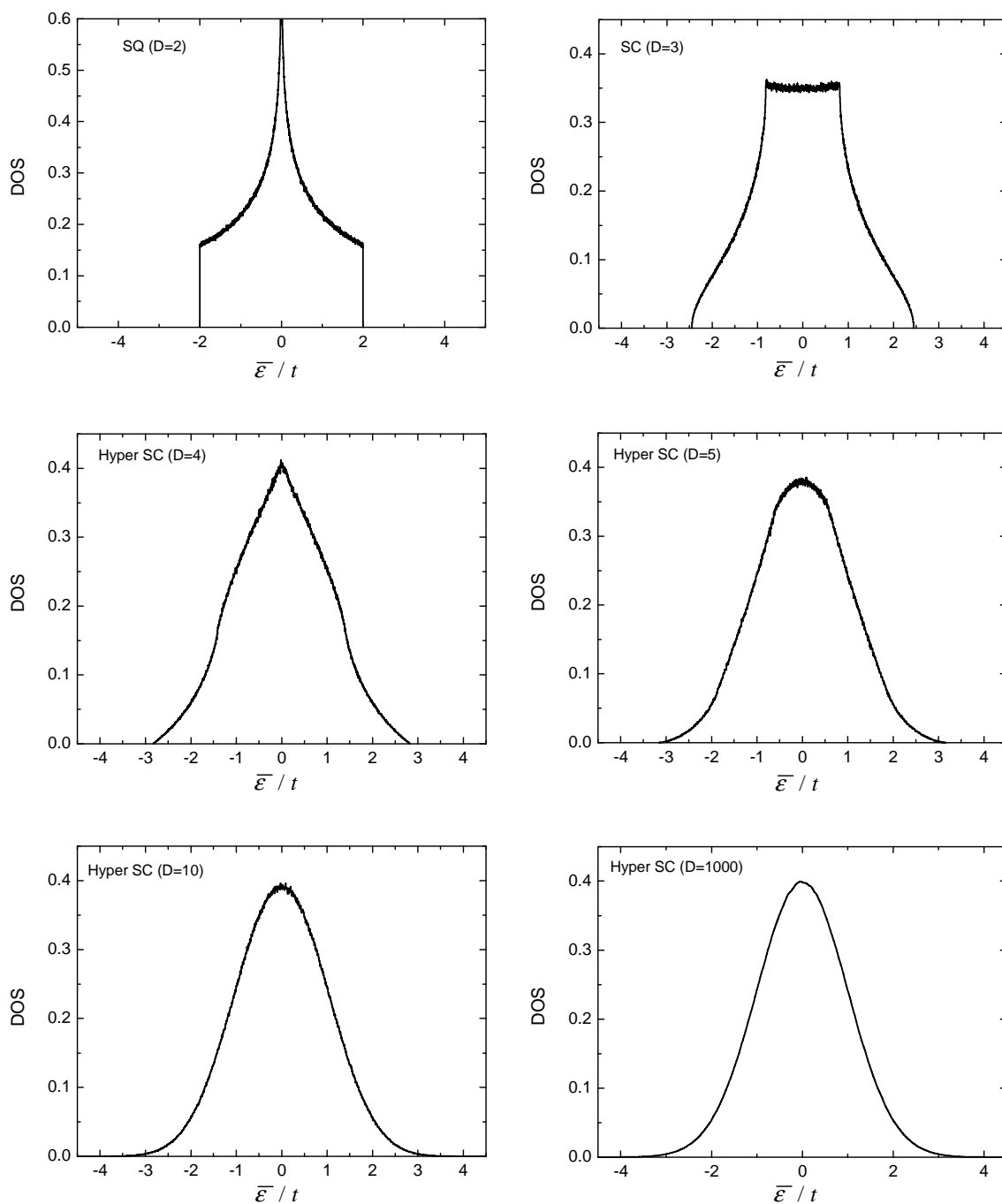
Tabela 6.3 Średnie energie pasmowe wybranych sieci hyperkubicznych w przybliżeniu ciasnego wiązania z użyciem skalowania  $t = t^*/(2D)^{1/2}$  z umowną wartością  $t^* = 1$ .

$D$	1	2	3	4	5	10	20	100	1000	$\infty$
$\bar{\varepsilon}/t$	-0,900	-0,811	-0,818	-0,810	-0,809	-0,803	-0,800	-0,798	-0,797	-0,797 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> wartość otrzymana w wyniku ekstrapolacji.



Rys. 6.1 Gęstości stanów sześciu analizowanych w rozprawie struktur w przybliżeniu ciasnego wiązania.



Rys. 6.2 Gęstości stanów sieci kubicznych (i hyperkubicznych) prostych o różnych wymiarowościach w przybliżeniu ciasnego wiązania. Zastosowano skalowanie  $t = t^*/(2D)^{1/2}$  i przyjęto  $t^* = 1$  (wyjaśnienie w tekście).

## 6.2. Łańcuch Hubbarda – charakterystyki podstawowe

W przybliżeniu ciasnego wiązania, hamiltonian (5.17) przyjmuje postać

$$H = \varepsilon_a^{\text{eff}} \sum_i n_i - t \sum_{i\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{i+1\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (6.30)$$

a odpowiadająca mu energia stanu podstawowego wynosi

$$\frac{E_G}{N} \equiv \frac{1}{N} \langle H \rangle = \varepsilon_a^{\text{eff}} + \frac{1}{N} \left( -t \sum_{i\sigma} \langle a_{i\sigma}^+ a_{i+1\sigma} \rangle + U \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle \right). \quad (6.31)$$

Dla uzupełnienia powyższych wyrażeń podajmy jeszcze raz definicję efektywnej energii atomowej  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$

$$\varepsilon_a^{\text{eff}} \equiv \varepsilon_a + \frac{1}{N} \sum_{i<j} \left( K_{ij} + \frac{2}{R_{ij}} \right). \quad (6.32)$$

Przypomnijmy również definicje parametrów  $\varepsilon_a$ ,  $t \equiv |t_{i,i+1}|$ ,  $U$  oraz  $K_{ij}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \langle w_i | H_1 | w_i \rangle = \int d^3 r w_i^*(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) w_i(\mathbf{r}), \\ t_{ij} &= \langle w_i | H_1 | w_j \rangle = \int d^3 r w_i^*(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}), \\ U &= \langle w_i^2 | V | w_i^2 \rangle \stackrel{a.u.}{=} \int d^3 r d^3 r' |w_i(\mathbf{r})|^2 \frac{2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |w_i(\mathbf{r}')|^2, \\ K_{ij} &= \langle w_i w_j | V | w_i w_j \rangle \stackrel{a.u.}{=} \int d^3 r d^3 r' |w_i(\mathbf{r})|^2 \frac{2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |w_j(\mathbf{r}')|^2, \end{aligned} \quad (6.33)$$

gdzie  $H_1$  jest jednocząstkową częścią hamiltonianu (2.1), czyli

$$H_1(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|} \stackrel{a.u.}{=} -\nabla^2 - \sum_j \frac{2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|}. \quad (6.34)$$



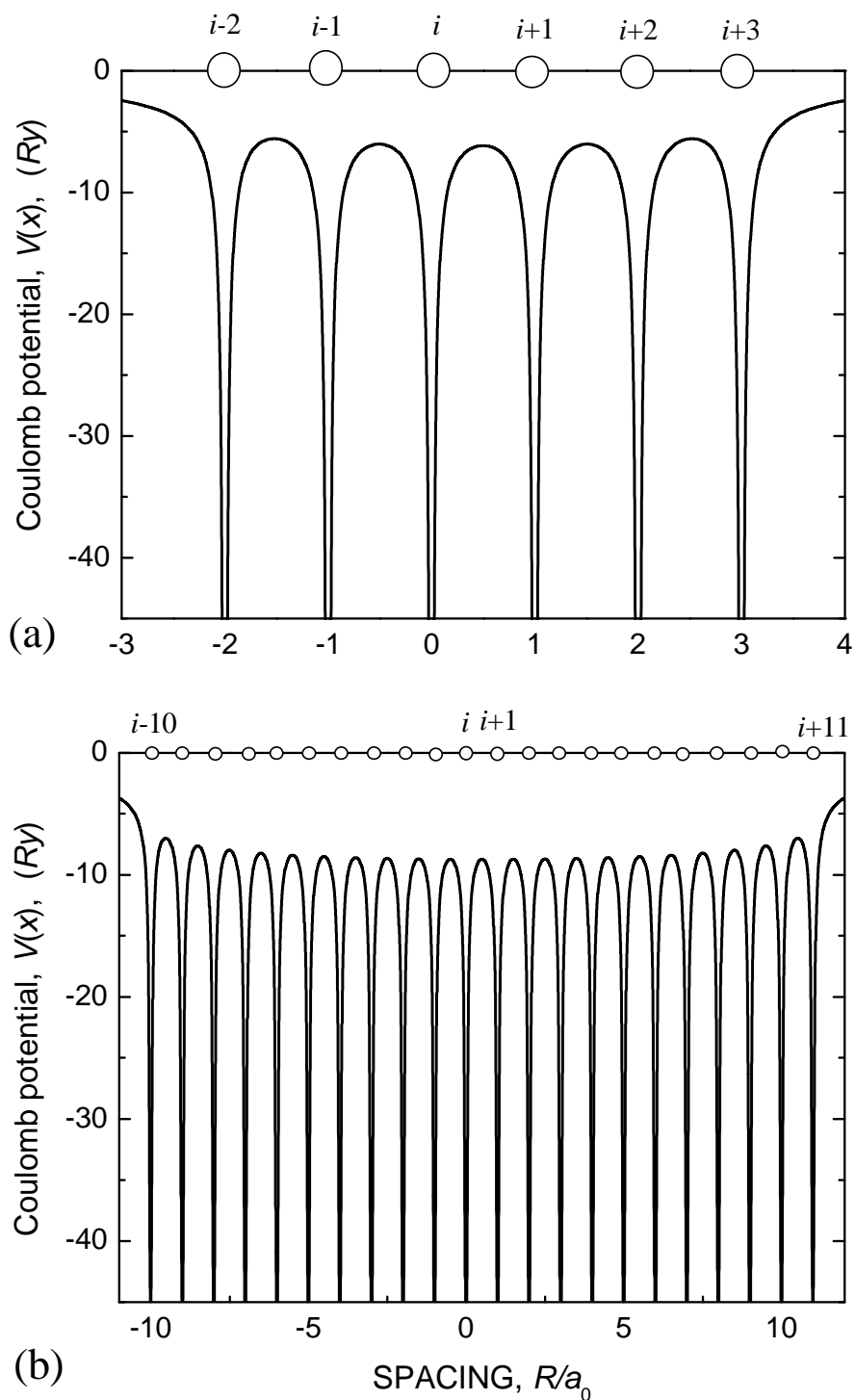
W powyższych wyrażeniach użyto jednostek atomowych (atomic units – *a.u.*), a dokładniej tzw. jednostek atomowych Rydberga, w których energię mierzymy w Rydberkach  $\left(1Ry \equiv \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\right)$ , a odległość w promieniach Bohra  $\left(a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}\right)$ . Ponadto, w jednostkach atomowych  $\hbar^2/2m = 1 a.u.$  i  $e^2/4\pi\epsilon_0 = 2 a.u.$

Sumowanie w wyrażeniu (6.34) oraz w wyrażeniu (6.32) przebiega przez wszystkie węzły sieci. Podczas wykonywania rachunków numerycznych, musimy ograniczyć sumowanie do skończonej liczby wyrazów, takiej która umożliwi wykonanie obliczeń w rozsądnym czasie, a jednocześnie pozwoli otrzymać wyniki obarczone jak najmniejszym błędem. Okazuje się, że przy wyborze małych otoczeń węzła „centralnego”, sposób wyboru węzłów okazuje się mieć zasadniczy wpływ na szybkość zbieżności, a tym samym na różnicę między wartością energii stanu podstawowego otrzymaną dla przybliżonego potencjału w porównaniu z wartością otrzymaną dla potencjału nieskończonej sieci. Rycerz w swojej rozprawie doktorskiej [19] przeanalizował różne sposoby wyboru węzłów, pod kątem szybkości zbieżności wyrażen na parametry  $t$  hamiltonianu ze wzrostem liczby branych pod uwagę węzłów potencjału. Z analizowanych przez Rycerza wyborów węzłów, najefektywniejszym okazał się następujący sposób: ustalamy numer strefy koordynacyjnej  $k$  i bierzemy pod uwagę wszystkie węzły mieszczące w strefie koordynacyjnej węzła centralnego  $S_k(i)$  oraz jego najbliższego sąsiada  $S_k(i+1)$ . Dzięki takiemu wyborowi, potencjał w położeniach węzłów  $i, i+1$ , dla których liczymy całkę przeskoku  $t_{i,i+1}$  jest taki sam, tak jak to ma miejsce w nieskończonej sieci. W tym przybliżeniu jednocząstkowy hamiltonian (6.34) przyjmuje postać

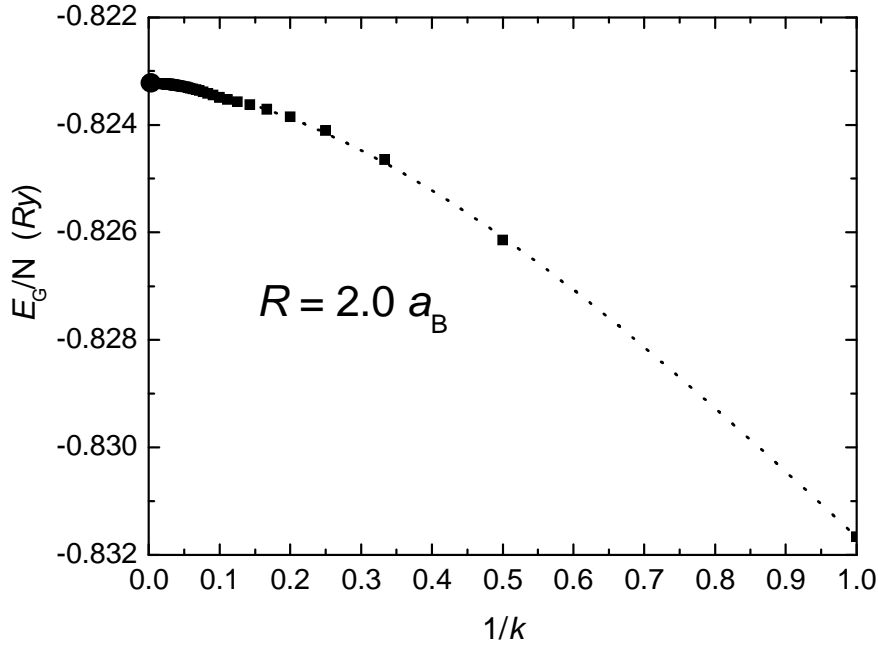
$$H_1(\mathbf{r}) \approx \overset{a.u.}{=} -\nabla^2 - \sum_{j \in S_k(i) \cup S_k(i+1)} \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}. \quad (6.35)$$

Dla układów jednowymiarowych całkiem dobre wyniki daje już  $k = 2$ , czyli ograniczenie sumy do wyrazów związanych z sześcioma studniami potencjału. Taki wybór stosowany był w pracach m.in. [17-23], w których zastosowano metodę EDABI do rozwiązania przypadku łańcuchów nanoskopowych. W niniejszej rozprawie, potencjał łańcucha przybliżono biorąc  $k = 10$ , czyli uwzględniono wkład do potencjału pochodzący od 22 węzłów. Aby porównać wyniki dla nanoskopowych łańcuchów [19, 20, 23] z

naszymi wynikami dla nieskończonego łańcucha, wykonano również rachunki dla  $k = 2$  (porównanie tych wyników przedstawimy później). Potencjał w obu przybliżeniach pokazuje Rysunek 6.3. Zwróćmy uwagę na symetrię otoczenia pary  $i, i+1$ . Zauważmy również, że poziomy potencjału w obu przybliżeniach są różne (dla potencjałów prezentowanych na Rysunku 6.3. różnica ta wynosi ok.  $2Ry$ ). Ma to duży wpływ na wartości *atomowych* wyrazów składających się na parametry  $t$  i  $\varepsilon_a^{eff}$  (zob. wzory (6.36)), ale nie wpływa znacząco na wartości samych parametrów  $t$ ,  $\varepsilon_a^{eff}$ , czy wreszcie wartość energii stanu podstawowego. W ramach testu, znaleziono energię stanu podstawowego łańcucha dla różnych wartości numerów strefy koordynacyjnej  $k$  określających zbiór węzłów  $j \in S_k(i) \cup S_k(i+1)$ . Wartość parametru  $k$  zmieniano od 1 do 1000, a następnie wykreślono otrzymane wartości energii stanu podstawowego w funkcji  $1/k$ , aby sprawdzić zbieżność metody. Rachunki przeprowadzono dla parametru sieci  $R = 2a_0$  korzystając z dokładnych wzorów Lieb-Wu (opis liczenia energii stanu podstawowego zostanie przedstawiony niżej). Wyniki tych obliczeń pokazuje Rysunek 6.4. Zwróćmy uwagę na to, że wartość energii dla  $k = 2$  odbiega od wartości dokładnej (dla  $1/k \rightarrow \infty$ ) zaledwie o ok.  $0,003Ry$ . Dla większych wartości parametru  $R$  zbieżność jest jeszcze lepsza.



Rys. 6.3 Efektywny „periodyczny” potencjał kulombowski złożony z (a) 6 studni potencjałów ( $j \in S_2(i) \cup S_2(i+1)$ ) oraz (b) z 22 studni potencjałów ( $j \in S_{10}(i) \cup S_{10}(i+1)$ ). Szczegóły obliczeń z użyciem obu potencjałów podano w głównym tekście.



Rys. 6.4. Energia stanu podstawowego nieskończonego łańcucha z parametrem sieci  $R = 2a_0$ , wyznaczona metodą EDABI (w oparciu o rozwiązanie Lieb-Wu) w zależności od numeru strefy koordynacyjnej  $k$ , w której mieszczą się węzły dające wkład do potencjału. Wykres wykonano w funkcji  $1/k$ . Kółko na osi rzędnych ( $1/k = 0$ ) reprezentuje dokładną wartość energii ( $E_G/N = -0.8232 \text{ Ry}$ ) dla  $k \rightarrow \infty$ . Szczegóły można znaleźć w głównym tekście.

Wartości parametrów zdefiniowanych w (6.33) będziemy liczyć w bazie funkcji Wanniera  $w_i(\mathbf{r})$  zdefiniowanych w (6.1). Wyrażenia na parametry  $\varepsilon_a$ ,  $t$  przyjmują w tej bazie następującą postać

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \beta^2 T_0 - 4\beta\gamma T_1 + 2\gamma^2(T_0 + T_2), \\ -t \equiv t_{i,i+1} &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + T_2) + \gamma^2(3T_1 + T_3), \end{aligned} \quad (6.36)$$

gdzie

$$T_k \equiv \langle \Psi_i | H_1 | \Psi_j \rangle, \quad j \in S_k(i), \quad (6.37)$$

jest całką przeskoku pomiędzy węzłami  $i$  oraz  $j \in S_k(i)$  liczoną w bazie atomowej (6.2).

Wyrażenia na parametry  $U$  i  $K_{ij}$  rozpisane na kombinacje wyrazów liczonych w bazie

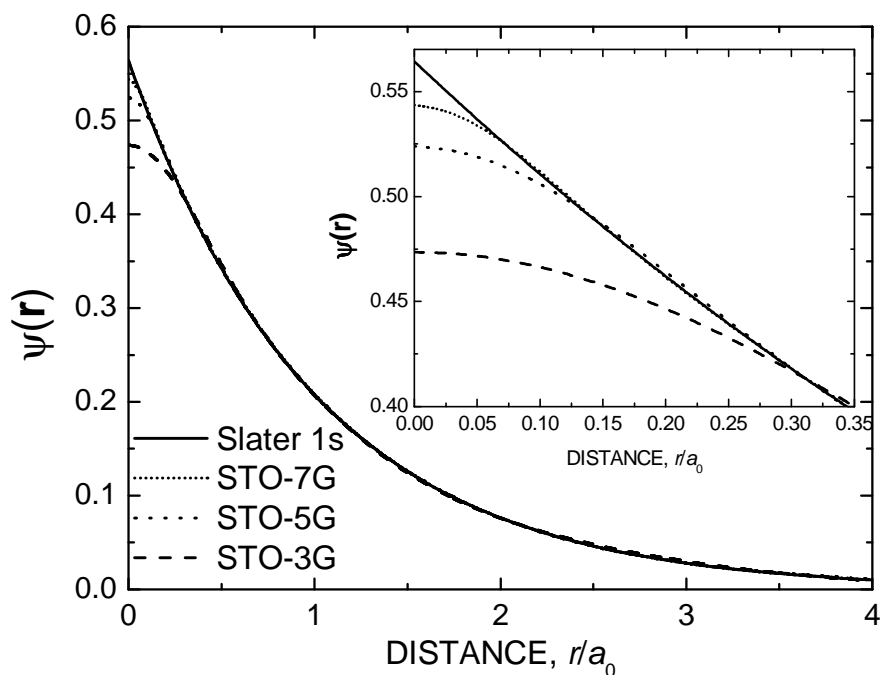
atomowej, analogicznych do wyrażeń (6.36), nie podajemy tutaj, ze względu na ich złożoność<sup>1</sup>. Zwróćmy jednak uwagę, że zawierają one kombinacje czterech funkcji atomowych (6.2) centrowanych na różnych węzłach co uniemożliwia nam przeprowadzenie analitycznego całkowania, a całkowanie numeryczne z odpowiednią dokładnością jest niemożliwe z przyczyn czasowych. Z tego też powodu funkcje atomowe (6.2) postanowiono przybliżyć przez kombinację funkcji Gaussa, tzw. gaussianów, dla których całkowanie jest proste (zob. Dodatek A). Technika wykorzystywania funkcji Gaussa do modelowania funkcji falowych wywodzi się z chemii kwantowej. Jedną z pierwszych metod zastosowaną do opisu molekuł *ab initio* była metoda LCAO-MO, czyli *Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals* zaproponowana w 1929 roku przez Lennarda-Jonesa [66]. W metodzie tej, orbitale molekularne są przybliżane przez kombinacje orbitali atomowych. Początkowo jako bazy używano funkcji podobnych do orbitali atomowych atomu wodoru (jest to podobne do naszej konstrukcji funkcji Wanniera). Stąd pochodzi nazwa tego typu bazy – STO, co stanowi akronim pełnej nazwy *Slater Type Orbitals*. Niestety, ze względu na konieczność szybkiego wyliczania całek zawierających iloczyn kilku tego typu funkcji centrowanych na różnych węzłach, użycie funkcji Slatera jest niewygodne. W 1969 roku J. Pople<sup>2</sup> wraz z współpracownikami po raz pierwszy użył tzw. bazy STO-3G, w której przybliżył funkcje Slatera za pomocą kombinacji 3 funkcji Gaussa [67]. Warto zauważyć, że przybliżanie danej funkcji falowej kombinacją funkcji Gaussa nie polega tu na prostym, jak najlepszym odwzorowaniu tej funkcji (np. metodą najmniejszych kwadratów) lecz raczej na takim przybliżeniu funkcji falowej, aby otrzymać jak najlepsze dopasowanie interesującej nas wielkości fizycznej. Od czasu pierwszej konstrukcji Pople’a powstało bardzo wiele innych baz opartych na kombinacjach funkcji Gaussa tworzonych pod kątem opisu konkretnej wielkości fizycznej (innej bazy używamy do wyliczania energii wiązania, a innej np. do wyliczania cech geometrii molekuly). Przegląd tych baz można znaleźć np. w [68, 69]. W przypadku naszych obliczeń, w których kluczową wielkością fizyczną jest stan podstawowy układu, użycie baz STO-nG jest właściwe. Współczynniki funkcji Gaussa do-

---

<sup>1</sup> Sposób liczenia tych parametrów pokazano w Dodatku E w formie fragmentu kodu źródłowego programu komputerowego napisanego w języku C++.

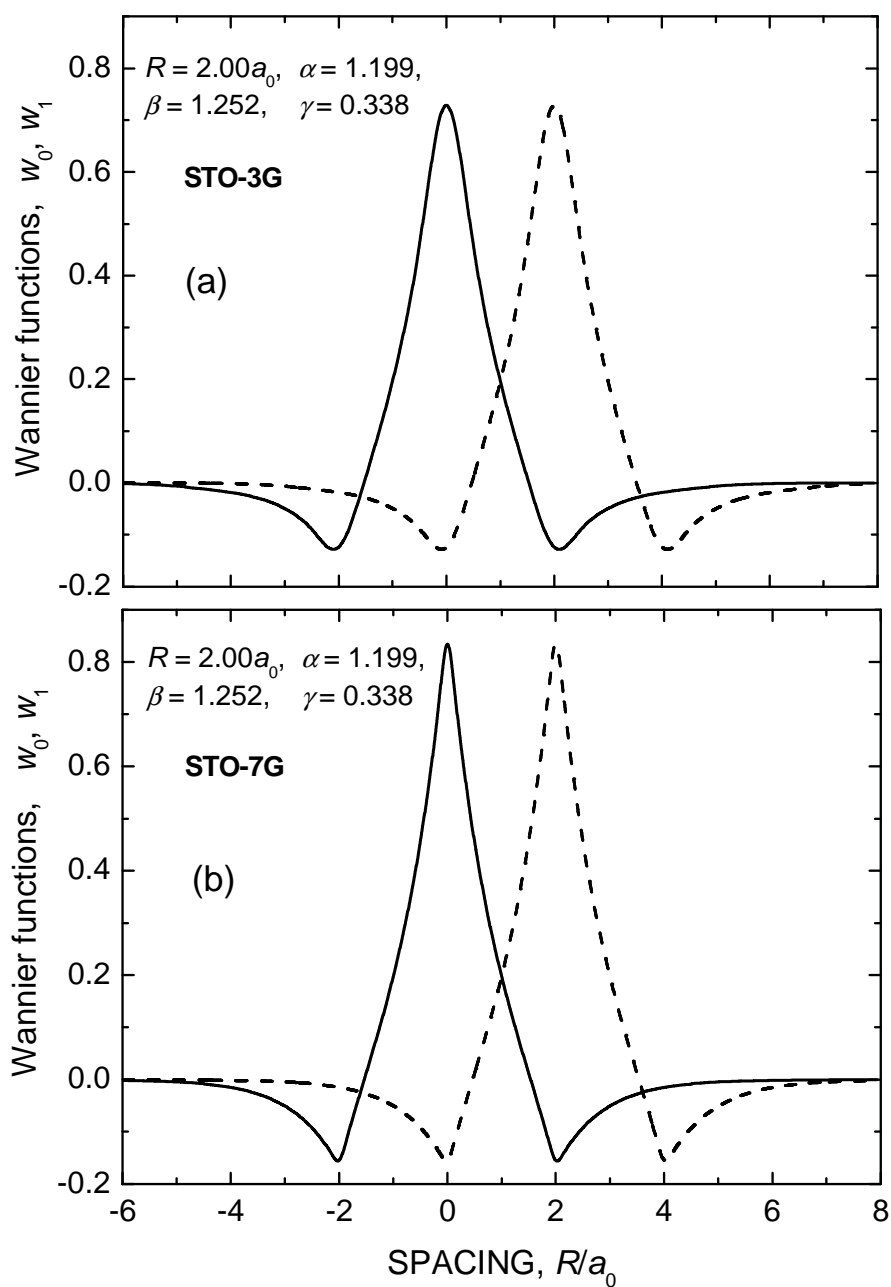
<sup>2</sup> W roku 1998 roku J.Pople otrzymał (dzieloną z W.Kohnem) nagrodę Nobla z chemii za badania nad przejściowymi stanami reakcji chemicznych przy użyciu spektroskopii femtosekundowej.

bieramy tak, aby wyliczona, przy użyciu kombinacji funkcji Gaussa, energia stanu podstawowego atomu wodoru była jak najbliższa wartości otrzymanej dla dokładnej postaci funkcji Slatera 1s. Przykładowo w bazach STO-3G, STO-5G i STO-7G, energia stanu podstawowego atomu wodoru wynosi odpowiednio  $-0,99169$  Ry,  $-0,99912$  Ry,  $-0,99987$  Ry. Na Rysunku 6.5 porównano kształt funkcji Slatera 1s z jej przybliżeniami w bazach STO-3G, STO-5G i STO-7G.



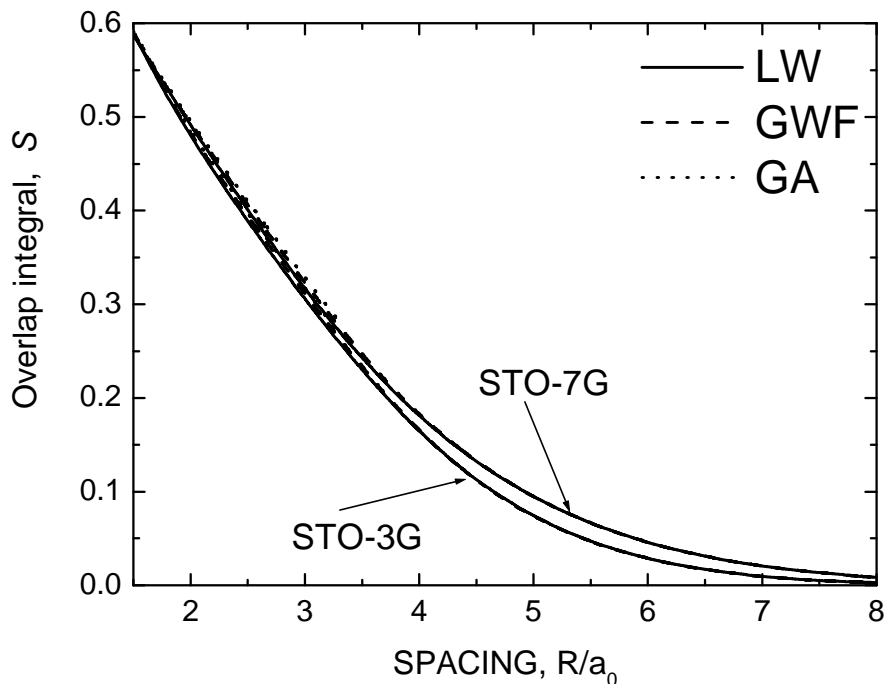
Rys. 6.5. Porównanie funkcji Slatera 1s z jej przybliżeniami w bazach STO-3G, STO-5G i STO7G. W celu dokładniejszego pokazania różnic między funkcjami, we wklejce zamieszczono powiększenie wierzchołka funkcji.

Zauważmy, że przybliżenie funkcji typu 1s funkcjami Gaussa nie jest w stanie poprawnie odwzorować zachowania funkcji 1s w punkcie  $r = 0$ . Wykres funkcji 1s ma w tym punkcie „ostrze” (pochodna jest niezerowa), natomiast funkcje Gaussa mają w tym punkcie lokalne maksimum (pochodna jest zerowa, z powodu kwadratowej zależności funkcji Gaussa od  $r$ ). Na Rysunku 6.6. pokazano przykładowe zoptymalizowane funkcje Wanniera (6.1) centrowane na sąsiednich węzłach, wyliczone dla łańcucha w bazach STO-3G i STO-7G. Tutaj również widzimy, że wykresy nie mają w punkcie  $x = 0$  „ostrza” charakterystycznego od funkcji Wanniera typu 1s [20].



Rys. 6.6. Dwie zoptymalizowane funkcje Wanniera (dla pasma typu 1s) centrowane na sąsiednich węzłach dla łańcucha wyliczone w bazach STO-3G (a) i STO-7G (b).

Wykresy funkcji Wanniera z Rysunku 6.6 świadczą o tym, że całki przekrywania funkcji falowych elektronów centrowanych na sąsiednich węzłach są dość duże. Na Rysunku 6.7 przedstawiamy całki przekrywania  $S$ , w funkcji odległości międzyatomowej  $R$ , wyliczone dla zoptymalizowanych funkcji falowych konstruowanych w bazie STO-3G i STO-7G dla trzech typów rozwiązań modelu Hubbarda dla łańcucha.



Rys. 6.7. Całki przekrywania dla łańcucha w funkcji odległości międzyatomowej wyliczone dla zoptymalizowanych funkcji Wanniera konstruowanych w bazach STO-3G i STO-7G dla trzech typów rozwiązań modelu Hubbarda (LW, GWF i GA).

Rachunki dla łańcucha przeprowadzono zarówno w bazie STO-3G, jak i w bazie STO-7G. Porównanie wyników otrzymanych dla łańcucha w obu bazach wykazało, że zastosowanie dokładniejszej bazy (STO-7G) nie prowadzi do jakościowo innych efektów, a nawet ilościowo wyniki nie różnią się znacząco (zwłaszcza dla większych odległości międzyatomowych). Dlatego też w przypadku pozostałych struktur, dla których rachunki są znacznie bardziej czasochłonne, ograniczono się do bazy STO-3G. Szczegóły użycia bazy STO-nG omawiamy w Dodatku A.

W rozdziałach 2 i 3 pokazano trzy różne rozwiązania modelu Hubbarda dla nieskończonego łańcucha o różnym stopniu dokładności. Z powodów, o których pisaliśmy już wcześniej, wyrażenia na energię stanu podstawowego z rozdziałów 2 i 3 musimy rozszerzyć o wyraz, nazwany wyżej efektywną energią atomową  $\varepsilon_a^{eff}$ . W tej zmodyfikowanej postaci wzory na energię stanu podstawowego łańcucha przybierają następujące formy



$$\frac{E_G}{N} = \varepsilon_a^{eff} - 4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+e^{\omega U/(4t)})} d\omega, \quad (6.38)$$

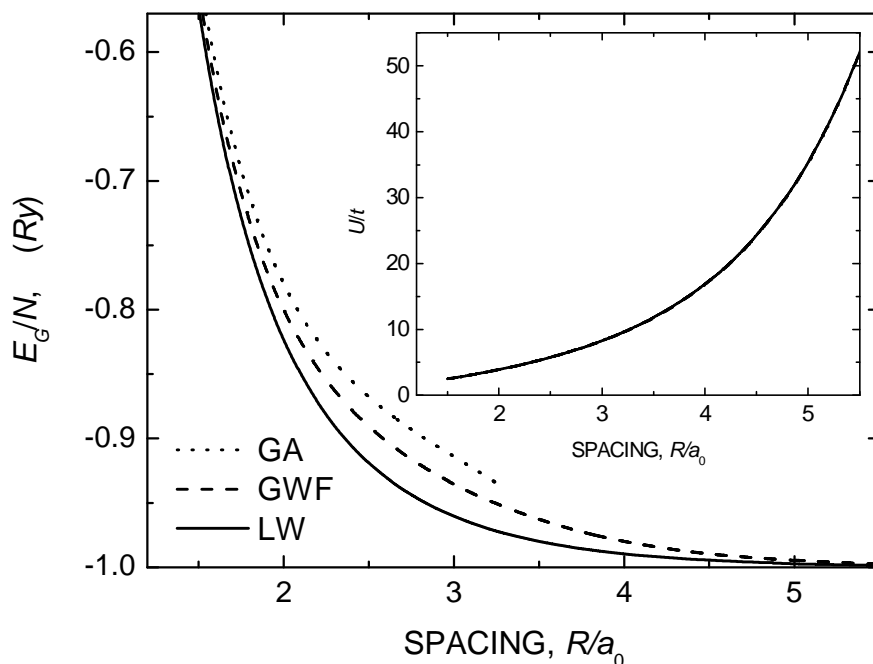
dla rozwiązania dokładnego LW (Lieb-Wu),

$$\frac{E_G}{N} = \varepsilon_a^{eff} - 4t \int_{-\pi}^{\pi} dk \cos(k)n_k(g) + Ud(g), \quad (6.39)$$

w przybliżeniu GWF (Gutzwiller Wave Function – Funkcja falowa Gutzwillera) oraz

$$\frac{E_G}{N} = \varepsilon_a^{eff} - \frac{4t}{\pi} \left(1 - \frac{\pi U}{32t}\right)^2, \quad (6.40)$$

w przybliżeniu GA (Gutzwiller ansatz – ansatz Gutzwillera). Powyższe wzory są efektem końcowym metod LW, GWF i GA, odpowiednio. Dalsza analiza prowadzona jest dla  $E_G/(Nt)$  w funkcji stosunku  $U/t$ . Dla nas natomiast, wzory te stanowią punkt wyjścia dla metody zoptymalizowanych, jednocząstkowych funkcji falowych. Przypomnijmy, wybieramy daną wartość parametru sieci  $R$ , konstruujemy startową funkcję Wanniera, wyliczamy parametry Hamiltonianu,  $t$ ,  $U$ ,  $\varepsilon_a^{eff}$  (w tym  $\varepsilon_a$ , i  $K_{ij}$  dla par  $ij$  zgodnych z postacią przybliżonego potencjału (6.35)), a następnie energię stanu podstawowego dla tych wartości parametrów (przy zadanej odległości międzyatomowej  $R$ ). W kolejnym kroku optymalizujemy funkcję Wanniera modyfikując parametr  $\alpha$  tej funkcji tak, aby osiągnąć niższą niż poprzednio energię stanu podstawowego. Czynności te powtarzamy tak długo, aż osiągniemy najniższą (przy zadanej dokładności i danym  $R$ ) energię układu. Wyniki tych rachunków dla łańcucha przedstawiono na Rysunku 6.8.



Rys. 6.8. Energia stanu podstawowego łańcucha Hubbarda w funkcji odległości międzyatomowej  $R$ , dla trzech metod rozwiązania modelu Hubbarda, z optymalizacją jednocząstkowych funkcji falowych. Wklejka przedstawia zależność stosunku  $U/t$  od  $R$  dla trzech (!) typów rozwiązań (zob. wyjaśnienie w tekście).

Jak należało oczekiwać, dla wszystkich wartości parametru sieci  $R$ , najniższą energię otrzymujemy w przypadku rozwiązania dokładnego LW, zaś z dwóch rozwiązań przybliżonych niższą energię dostajemy dla przybliżenia GWF, które jest dokładniejsze od przybliżenia GA. W każdym z tych trzech rozwiązań energia stanu podstawowego łańcucha (w przeliczeniu na jeden węzeł) jest wyższa od energii stanu podstawowego atomu wodoru, co oznacza, że łańcuch Hubbarda jest niestabilny jako układ izolowany<sup>1</sup> i będzie dążył do rozpadu na pojedyncze atomy. Dla rozwiązań LW i GWF, energia asymptotycznie dąży do energii atomu wodoru. Granicę atomową osiągamy praktycznie dopiero dla parametru sieci  $R > 5,5a_0$ . Odpowiada to stosunkowi  $U/t > 50$  (zob. wklejka na Rys. 6.8). Dla rozwiązania GA, wykres funkcji  $E_G(\mathbf{r})$  kończy się przy odległości międzyatomowej  $R \approx 3,3 a_0$  (dla zoptymalizowanej funkcji Wanniera o parametrach  $\alpha \approx 1,021 a_0$ ,  $\beta \approx 1.067$ ,  $\gamma \approx 0,157$ ). Znajomość krytycznej wartości odległości między-

<sup>1</sup> Nie jest jednak wykluczone, że tego typu łańcuch ułożony na jakimś podłożu, tak jak robi się to z tzw. drutami kwantowymi, będzie stabilny.

dzyatomowej jest ważna dla określenia własności metalicznych tzw. drutów kwantowych. Z wykresu przedstawionego we wklejce na Rysunku 6.8 wynika, że zależność stosunku  $U/t$ , od  $R$  ma charakter nieliniowy, a co za tym idzie *zależności różnych wielkości fizycznych charakteryzowane w funkcji  $U/t$  i  $R$  nie są fizycznie równoważne*.

Warto zwrócić uwagę na to, że wklejka Rysunku 6.8 przedstawia zależności  $U/t$  od  $R$  dla wszystkich trzech metod. Jak widać, wykresy te praktycznie pokrywają się. Okazuje się, że zbieżność wartości parametrów dotyczy nie tylko stosunku  $U/t$ . Również inne parametry, takie jak  $U$ ,  $t$ ,  $\epsilon_a^{eff}$ , całki  $K_{ij}$ , całki przekrywania  $S$  (zob. Rys. 6.7) oraz parametry  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  zoptymalizowanych funkcji Wanniera mają wartości bardzo zbliżone do siebie. Wartości tych parametrów, dla wybranych parametrów sieci  $R$ , zebrano w Tabelach 6.4 i 6.5. Pierwsza z tych tabel dotyczy obliczeń wykonanych w bazie STO-7G, a druga w bazie STO-3G. W obu tabelach całki kulombowskie  $K_{ij}$  podano jedynie dla oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami centrowanymi na najbliższych sąsiadach ( $K = K_{i,i+1}$ ). Zwróćmy uwagę na niewielkie różnice między wartościami poszczególnych parametrów wyliczonych w ramach trzech prezentowanych typów rozwiązań modelu Hubbarda dla łańcucha w ramach jednej bazy. Dodatkowo, różnice te maleją w miarę wzrostu odległości międzyatomowych  $R$ . Zwróćmy również uwagę na fakt, że stosunek  $U/t \gg 1$  dla  $R/a_0 > 2$ , co oznacza, że układ jest silnie skorelowany prawie zawsze.

Jedynym parametrem różniącym rozwiązania LW, GWF i GA jest prawdopodobieństwo wystąpienia podwójnych obsadzeń węzła  $d$  (zob. Tabele 6.4 i 6.5 oraz Rysunek 6.9). Różnice wartości parametru  $d$  są odpowiedzialne za zróżnicowanie energii stanu podstawowego jakie obserwujemy na Rysunku 6.8. Oznacza to, że zasadniczym czynnikiem dokładności metody jest sposób uwzględniania korelacji. Zależność parametru  $d$  od odległości międzyatomowej dla rozwiązań LW, GWF i GA ilustruje Rysunek 6.9. We wklejce rysunku pokazano dodatkowo zależność  $d$  od stosunku  $U/t$ . Zauważmy, że dla rozwiązań LW i GWF, liczba podwójnych obsadzeń  $d$  dąży do zera asymptotycznie przy  $R \rightarrow \infty$  ( $U/t \rightarrow \infty$ ). Natomiast dla rozwiązania GA,  $d$  osiąga zero

w  $R_c \approx 3.288a_0$ <sup>1</sup> ( $(U/t)_c = 32/\pi \approx 10,186$ ). W tym punkcie następuje przejście metal-izolator, opisane przez Brinkmana i Rice'a [44].

Porównując wartości poszczególnych parametrów w obu tabelach można stwierdzić, że wartości parametrów otrzymywane w bazie STO-7G, nie odbiegają zasadniczo od tych otrzymanych w bazie STO-3G. Zatem prostsza metoda obliczeń jest wystarczająca, gdyż jak na razie, nasze wyniki mają głównie znaczenie jakościowe.

Tabela 6.4. Zestawienie parametrów mikroskopowych w ramach trzech typów rozwiązań modelu Hubbarda dla łańcucha, wyliczone w bazie STO-7G, w funkcji  $R/a_0$ .

$R/a_0$	LW	GWF	GA	LW	GWF	GA	LW	GWF	GA
	$\epsilon_a^{eff} (Ry)$			$-t (Ry)$			$U (Ry)$		
1,5	0,055	0,054	0,053	-0,814	-0,813	-0,811	2,033	2,031	2,029
2,0	-0,568	-0,569	-0,570	-0,438	-0,437	-0,435	1,712	1,708	1,703
2,5	-0,804	-0,805	-0,806	-0,265	-0,262	-0,261	1,527	1,517	1,510
3,0	-0,906	-0,907	-0,907	-0,171	-0,169	-0,168	1,416	1,404	1,394
3,5	-0,954	-0,954	-0,938 <sup>a</sup>	-0,114	-0,114	-0,133 <sup>a</sup>	1,348	1,341	1,353 <sup>a</sup>
4,0	-0,977	-0,977		-0,078	-0,077		1,308	1,305	
5,0	-0,994	-0,994		-0,036	-0,036		1,268	1,269	
6,0	-0,999	-0,999		-0,016	-0,016		1,255	1,255	
7,0	-1,000	-1,000		-0,007	-0,007		1,251	1,251	
8,0	-1,000	-1,000		-0,003	-0,003		1,250	1,250	
$R/a_0$	$K (Ry)$			$\beta$			$\gamma$		
1,5	1,165	1,165	1,164	1,435	1,437	1,440	0,472	0,473	0,475
2,0	0,910	0,909	0,908	1,256	1,259	1,262	0,337	0,339	0,342
2,5	0,750	0,749	0,748	1,151	1,156	1,159	0,246	0,250	0,254
3,0	0,640	0,639	0,638	1,087	1,091	1,094	0,180	0,184	0,188
3,5	0,557	0,557	0,588 <sup>a</sup>	1,048	1,050	1,067 <sup>a</sup>	0,131	0,133	0,157 <sup>a</sup>
4,0	0,493	0,493		1,026	1,026		0,095	0,095	
5,0	0,399	0,399		1,007	1,007		0,048	0,048	
6,0	0,333	0,333		1,002	1,002		0,023	0,023	
7,0	0,286	0,286		1,000	1,000		0,010	0,010	
8,0	0,250	0,250		1,000	1,000		0,004	0,004	
$R/a_0$	$\alpha a_0$			$S$			$d$		
1,5	1,332	1,331	1,328	0,587	0,588	0,589	0,15420	0,17237	0,18863
2,0	1,182	1,178	1,174	0,491	0,493	0,495	0,10296	0,13391	0,15393
2,5	1,100	1,091	1,084	0,401	0,406	0,410	0,06166	0,08541	0,10787
3,0	1,055	1,044	1,034	0,317	0,323	0,328	0,03444	0,04241	0,04577
3,5	1,031	1,023	1,021 <sup>a</sup>	0,243	0,247	0,283 <sup>a</sup>	0,01835	0,01483	0,00000 <sup>a</sup>
4,0	1,018	1,015		0,181	0,183		0,00935	0,00412	
5,0	1,006	1,006		0,095	0,095		0,00220	0,00045	
6,0	1,002	1,002		0,046	0,046		0,00047	0,00006	
7,0	1,000	1,001		0,021	0,021		0,00009	0,00001	
8,0	1,000	1,000		0,009	0,009		0,00002	0,00000	

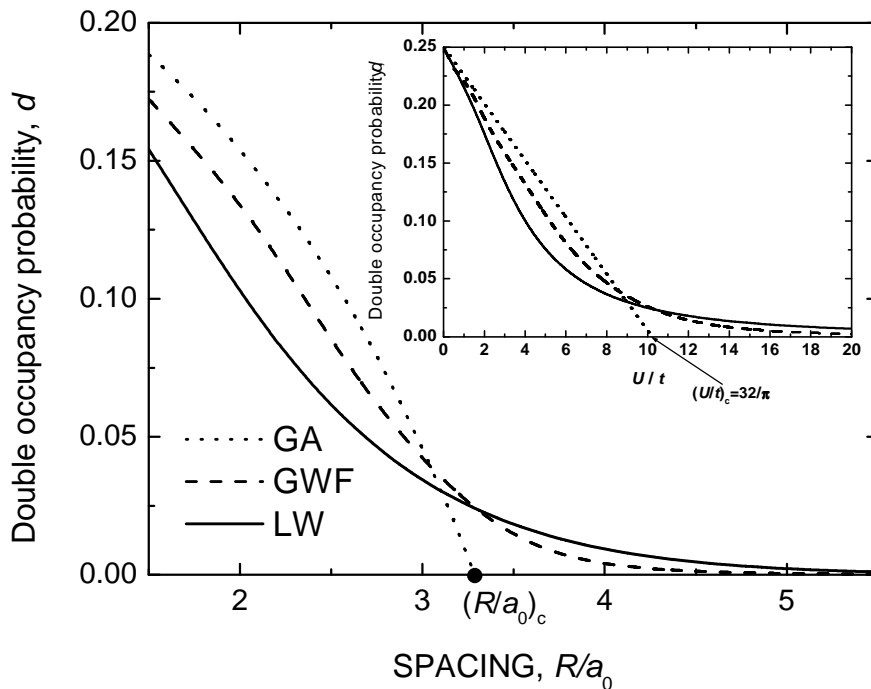
<sup>a</sup> Wartość podana dla  $(R/a_0)_c \approx 3.288$ , w której dla GA następuje przejście metal-izolator.

<sup>1</sup> Jest to wynik otrzymany w bazie STO-7G. W bazie STO-3G, dostajemy  $R_c \approx 3.318a_0$

Tabela 6.5. Zestawienie parametrów mikroskopowych w ramach trzech typów rozwiązań modelu Hubbarda dla łańcucha, wyliczone w bazie STO-3G, w funkcji  $R/a_0$ .

$R/a_0$	LW	GWF	GA	LW	GWF	GA	LW	GWF	GA
	$\mathcal{E}_a^{eff} (Ry)$			$-t (Ry)$			$U (Ry)$		
1,5	0,089	0,088	0,086	-0,818	-0,817	-0,815	2,018	2,016	2,012
2,0	-0,551	-0,552	-0,553	-0,439	-0,438	-0,436	1,717	1,712	1,707
2,5	-0,797	-0,798	-0,798	-0,264	-0,263	-0,261	1,527	1,518	1,512
3,0	-0,901	-0,902	-0,902	-0,171	-0,170	-0,169	1,408	1,398	1,389
3,5	-0,948	-0,948	-0,935 <sup>a</sup>	-0,116	-0,116	-0,132 <sup>a</sup>	1,338	1,332	1,345 <sup>a</sup>
4,0	-0,971	-0,971		-0,080	-0,080		1,298	1,297	
5,0	-0,987	-0,987		-0,037	-0,037		1,261	1,264	
6,0	-0,991	-0,991		-0,017	-0,017		1,250	1,251	
7,0	-0,992	-0,992		-0,007	-0,007		1,247	1,247	
8,0	-0,992	-0,992		-0,003	-0,003		1,246	1,246	
$R/a_0$	$K (Ry)$			$\beta$			$\gamma$		
1,5	1,157	1,157	1,156	1,455	1,457	1,462	0,491	0,492	0,496
2,0	0,908	0,907	0,906	1,248	1,252	1,256	0,335	0,338	0,340
2,5	0,749	0,748	0,747	1,144	1,148	1,151	0,242	0,246	0,249
3,0	0,639	0,638	0,637	1,081	1,085	1,088	0,175	0,179	0,183
3,5	0,558	0,557	0,584 <sup>a</sup>	1,043	1,045	1,058 <sup>a</sup>	0,124	0,126	0,146 <sup>a</sup>
4,0	0,494	0,494		1,021	1,021		0,086	0,086	
5,0	0,399	0,399		1,004	1,004		0,038	0,037	
6,0	0,333	0,333		1,001	1,001		0,014	0,014	
7,0	0,286	0,286		1,000	1,000		0,005	0,005	
8,0	0,250	0,250		1,000	1,000		0,001	0,001	
$R/a_0$	$\alpha a_0$			$S$			$d$		
1,5	1,327	1,324	1,320	0,590	0,591	0,592	0,15553	0,17332	0,18942
2,0	1,204	1,199	1,194	0,480	0,483	0,485	0,10288	0,13387	0,15392
2,5	1,117	1,109	1,102	0,389	0,394	0,397	0,06159	0,08542	0,10796
3,0	1,064	1,054	1,046	0,306	0,312	0,317	0,03503	0,04352	0,04817
3,5	1,034	1,029	1,030 <sup>a</sup>	0,230	0,234	0,264 <sup>a</sup>	0,01925	0,01626	0,00000 <sup>a</sup>
4,0	1,019	1,018		0,165	0,165		0,01009	0,00473	
5,0	1,007	1,008		0,074	0,074		0,00242	0,00051	
6,0	1,002	1,003		0,029	0,029		0,00050	0,00007	
7,0	1,000	1,001		0,010	0,010		0,00009	0,00001	
8,0	1,000	1,000		0,003	0,003		0,00001	0,00000	

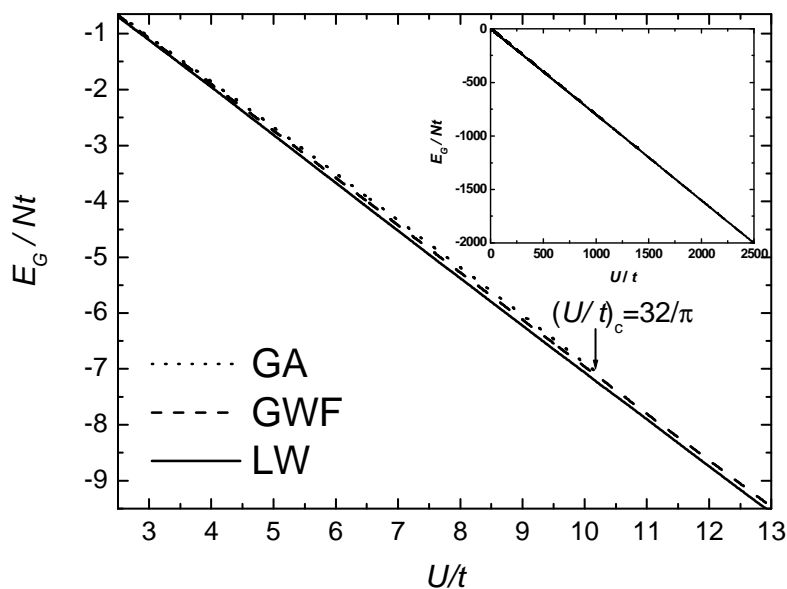
<sup>a</sup> Wartość podana dla  $(R/a_0)_c \approx 3.318$ , w której dla GA następuje przejście metal-izolator.



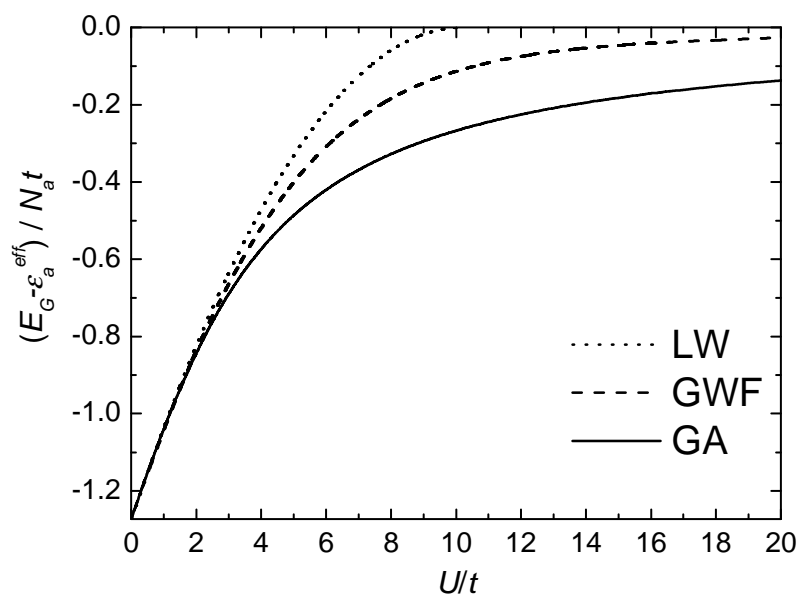
Rys. 6.9. Prawdopodobieństwo wystąpienia podwójnego obsadzenia  $d = \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  w funkcji odległości międzyatomowej dla trzech typów rozwiązań, ze zoptymalizowanymi jednocząstkowymi funkcjami falowymi, przybliżonymi w bazie STO-7G. Punkt na osi odciętych, to punkt przejścia Motta-Hubbarda w podejściu GA. Wklejka przedstawia zależność parametru  $d$  od stosunku  $U/t$ .

Interesujący wynik otrzymano wykreślając zależność  $E_G/Nt$  od  $U/t$ . Okazuje się zależność ta ma charakter liniowy (zob. Rysunek 6.10) dla wszystkich trzech typów analizowanych rozwiązań i to w bardzo szerokim zakresie zmienności  $U/t$  (zob. wklejka Rysunku 6.10). Na Rysunku 6.11 przedstawiono wykres zależności  $E_G/Nt$  wyliczony w sposób taki, jaki został zaprezentowany w pracy Metznera i Vollhardta [41]. Zauważmy, że oba wykresy są zasadniczo różne. W naszej pracy  $E_G/Nt \rightarrow -\infty$ , gdy  $U/t \rightarrow \infty$ , podczas, gdy w pracy Metznera i Vollhardta  $E_G/Nt \rightarrow 0$ . Powodem tego jest obecność wyrazu  $\varepsilon_a^{eff}$  w wyrażeniu na energię stanu podstawowego zastosowaną w niniejszej rozprawie. Przypomnijmy, że efektywna energia atomowa  $\varepsilon_a^{eff}$  nie jest wielkością stałą. Jej wartość zależy od odległości międzyatomowej  $R$ , a tym samym od sto-

sunku  $U/t$ . Wkład  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$  do energii stanu podstawowego sprawia, że energia układu dąży do  $-1$  Ry, gdy  $U/t \rightarrow \infty$ .



Rys. 6.10. Energia stanu podstawowego  $E_G/Nt$  w funkcji  $U/t$ . Wklejka przedstawia tę zależność dla LW i GWF dla szerszego, niż na wykresie głównym, zakresu  $U/t$ .

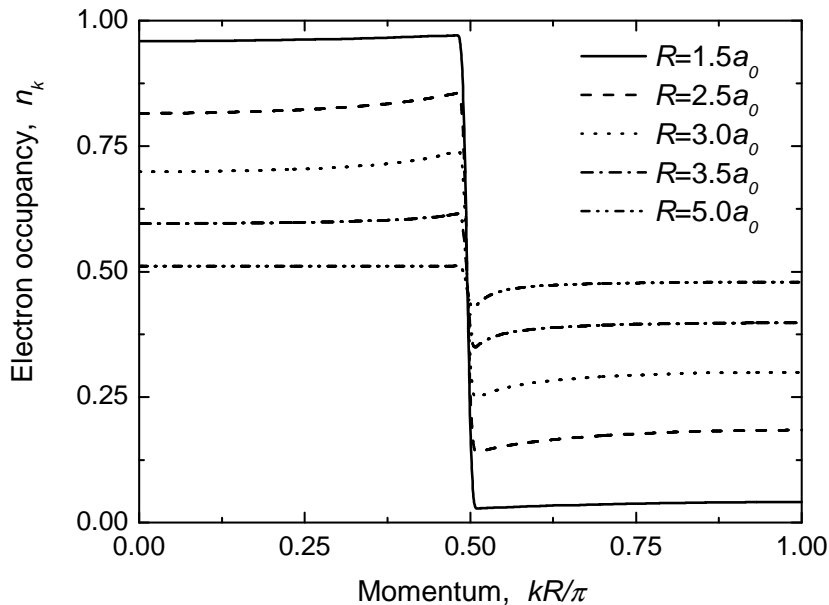


Rys. 6.11. Energia stanu podstawowego (bez uwzględnienia wyrazu  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$ ), czyli  $(E_G - \varepsilon_a^{\text{eff}})/Nt$  w funkcji  $U/t$ . Wyliczona (bez optymalizacji) tak jak w [41].

### 6.3. Łańcuch Hubbarda: charakterystyki dodatkowe

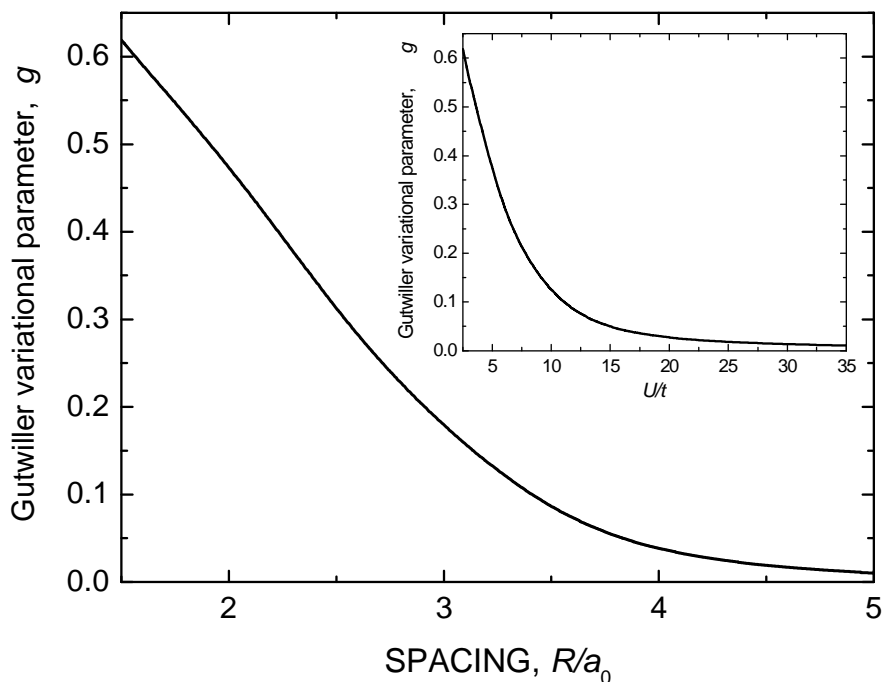
W rozdziale 3, w którym opisano przybliżenie GWF dla łańcucha, podano wzór określający zależność rozkładu statystycznego po pędach  $n_{\mathbf{k}}$  (elektronów o spinie  $\sigma$ ) od parametru wariacyjnego Gutzwillera  $g$ . W symbolu  $n_{\mathbf{k}}$  opuściliśmy indeks  $\sigma$ , gdyż rozważamy jedynie przypadek paramagnetyczny (namagnesowanie  $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 0$ ), dla którego  $n_{\mathbf{k}} \equiv n_{\mathbf{k}\sigma} = n_{\mathbf{k}-\sigma}$ . Wykresy tej zależności dla kilku wybranych wartości parametru  $g$  można znaleźć w [41], zaś wykresy  $n_{\mathbf{k}\uparrow}, n_{\mathbf{k}\downarrow}$  dla  $m \neq 0$  w [70].

W niniejszej rozprawie wyliczono  $n_{\mathbf{k}}$  w funkcji odległości międzyatomowej, dla zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji falowych. Wykresy tych zależności dla wybranych parametrów sieci  $R$  pokazano na Rysunku 6.12. Aby umożliwić porównanie uzyskanych wyników z wynikami zamieszczonymi w [41] wyliczono również i przedstawiono na Rysunku 6.13 zależność parametru wariacyjnego  $g$  od odległości międzyatomowej  $R$ . Do kompletu, na Rysunku 6.14 pokazano zależność naszego parametru wariacyjnego  $\alpha$  w funkcji  $R$  oraz stosunku  $U/t$ . Zauważmy, że korelacje redukują rozmiar atomu (w przypadku małego  $R$  rozmiar atomu maleje nawet o 30%).

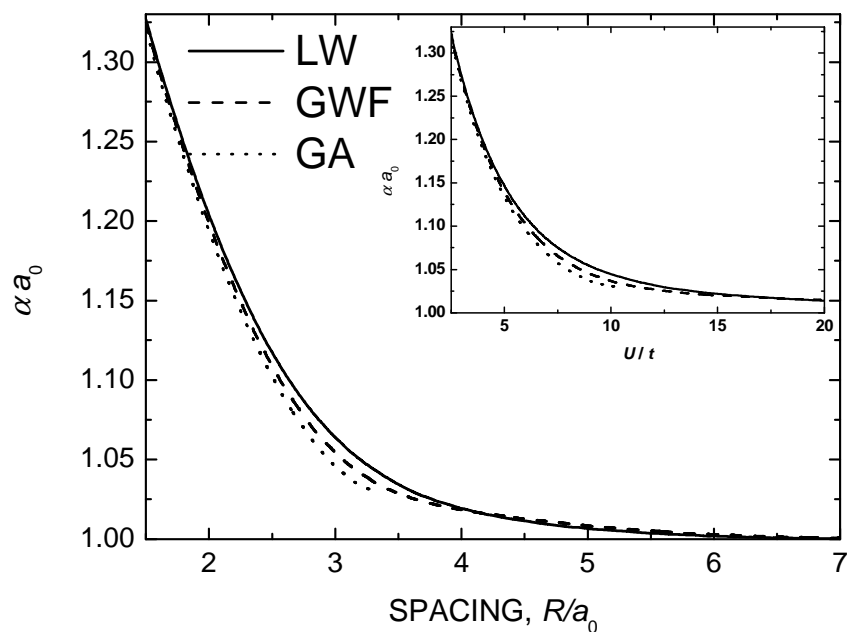


Rys. 6.12. Rozkład statystyczny  $n_{\mathbf{k}} \equiv n_{\mathbf{k}\sigma} = n_{\mathbf{k}-\sigma}$  ( $m = 0$  por. wyjaśnienia w tekście) dla wybranych odległości międzyatomowych dla łańcucha w przybliżeniu GWF z optymalizacją jednocząstkowych funkcji falowych.



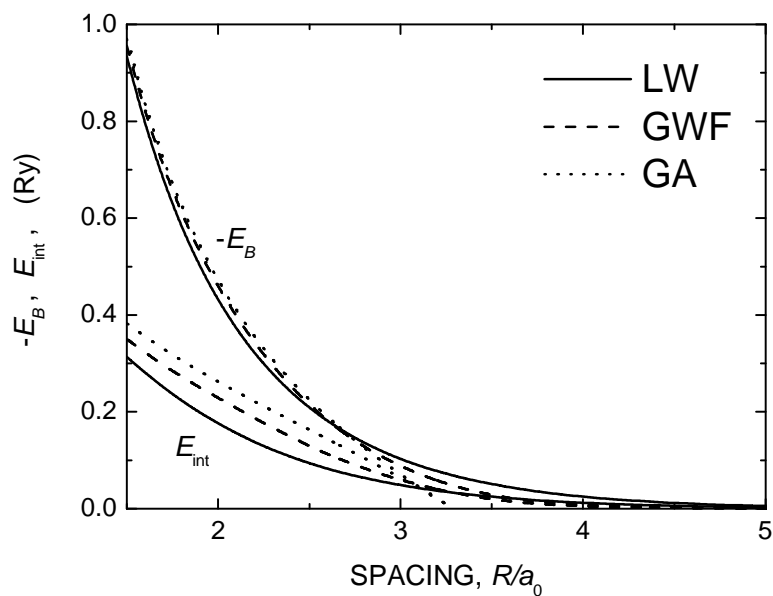


Rys. 6.13. Zależność parametru wariacyjnego Gutzwillera  $g$  od odległości międzyatomowej. Wklejka: zależność parametru  $g$  od stosunku  $U/t$ , z zakresu odpowiadającemu wykresowi głównemu.

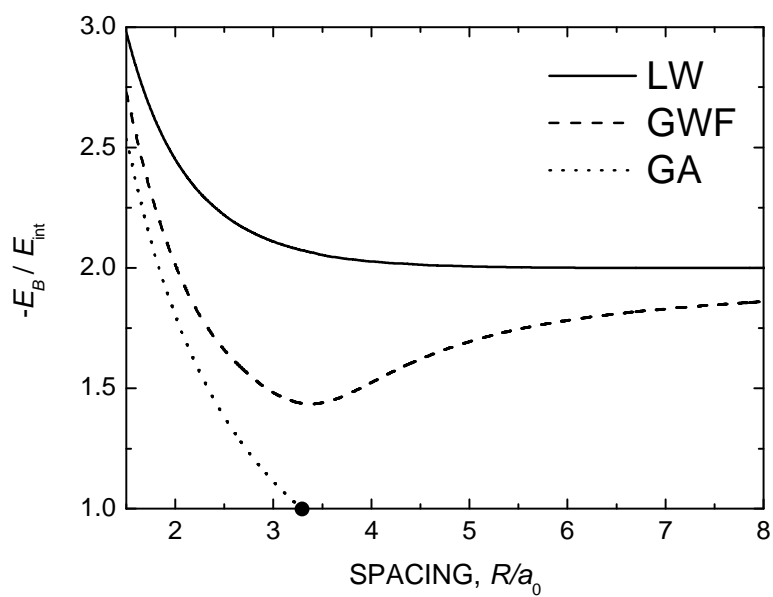


Rys. 6.14. Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$  (główny wykres) oraz od  $U/t$  (wklejka) dla łańcucha Hubbarda w ramach trzech typów rozwiązań. Zakres zmian  $U/t$  we wklejce odpowiada zakresowi parametru sieci  $1,5a_0 \leq R \leq 4,3a_0$ .

Jak już pisano wcześniej, w miarę wzrostu odległości międzyatomowej, zamiera ruch elektronów w układzie. Przeskok elektronu do węzła obsadzonego innym elektronem staje się coraz bardziej niekorzystny energetycznie – układ dąży do sytuacji, w której prawdopodobieństwo podwójnego obsadzenia zmierza do zera. W związku z tym, zarówno energia pasmowa  $E_B$  jak i energia kulombowskiego oddziaływania  $E_{\text{int}}$  elektronów, w przeliczeniu na jeden węzeł, maleją do zera w miarę wzrostu odległości międzyatomowej (zob. Rysunek 6.15). Analizując wartości energii pasmowej  $E_B$  i energii oddziaływania kulombowskiego  $E_{\text{int}}$  dla trzech rozpatrywanych typów rozwiązań, zauważono pewne prawidłowości zachowania stosunku tych energii ze wzrostem odległości międzyatomowej. Zależność stosunku tych energii od odległości międzyatomowej przedstawia Rysunek 6.16. Analizę zachowania się stosunku energii pasmowej i energii oddziaływania kulombowskiego od stosunku  $U/t$  przeprowadzono w Dodatku C. Wykazano tam analitycznie, że w rozwiązaniu LW oraz GWF stosunek  $-E_B/E_{\text{int}}$  dąży do 2, gdy  $U/t \rightarrow \infty$  ( $R \rightarrow \infty$ ), zaś w przypadku rozwiązania GA,  $-E_B/E_{\text{int}}$  dąży do 1, gdy  $U/t \rightarrow (U/t)_c$ . Ponadto, jak pokazuje Rysunek 6.16, dla rozwiązania LW i przybliżenia GA  $-E_B/E_{\text{int}}$  maleje monotonicznie zaś dla przybliżenia GWF obserwujemy minimum stosunku  $-E_B/E_{\text{int}}$  dla odległości międzyatomowej  $R \approx 3,38a_0$ . Widzimy również, że dla GWF stosunek obu energii dąży do 2 znacznie wolniej niż dla LW. Jak wynika z rozważań zamieszczonych w Dodatku C dla GWF, dla małych wartości parametru wariacyjnego  $g$  jest to zależność typu  $2+1/\ln(g)$ .



Rys. 6.15. Zależność energii pasmowej  $-E_B$  i energii oddziaływania kulombowskiego  $E_{int}$  dla trzech typów rozwiązań dla łańcucha Hubbarda.



Rys. 6.16. Zależność stosunku energii pasmowej  $-E_B$  i energii oddziaływania kulombowskiego  $E_{int}$  od odległości międzyatomowej dla trzech typów rozwiązań dla łańcucha Hubbarda.

W przybliżeniu Gutzwillera dużą rolę odgrywa tzw. czynnik zwężenia pasma  $q$ , który renormalizuje energię pasmową i pochodzi od korelacji elektronowych.

$$\frac{E_B}{N} = -|\bar{\varepsilon}|q. \quad (6.41)$$

Czynnik  $q$  może przyjmować wartości  $0 \leq q \leq 1$ . Z ansatzu Gutzwillera wynika prosta zależność czynnika  $q$  od prawdopodobieństwa wystąpienia podwójnych obsadzeń węzłów  $d$  (w fazie metalicznej), a mianowicie

$$q(d) = 8d(1-2d) = 1 - (U/U_c)^2. \quad (6.42)$$

W rozwiązaniu GWF czynnik  $q$  musimy znajdować numerycznie korzystając z zależności

$$q(g) = -\pi/(4t) \sum_{\sigma} \int d\mathbf{k} \varepsilon(k) n_{\mathbf{k}\sigma}(g). \quad (6.43)$$

W celu znalezienia wyrażenia opisującego czynnik zwężenia pasma  $q$  w rozwiązaniu dokładnym LW rozpiszmy energię stanu podstawowego łańcucha Hubbarda na część pasmową i kulombowską w postaci podanej przez Gutzwillera

$$\frac{E_G}{N} = -4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+\exp(\omega U/(4t)))} = -|\bar{\varepsilon}|q(d) + Ud. \quad (6.44)$$

Z wyrażenia Lieb-Wu na energię stanu podstawowego łańcucha możemy wyliczyć prawdopodobieństwo podwójnych obsadzeń

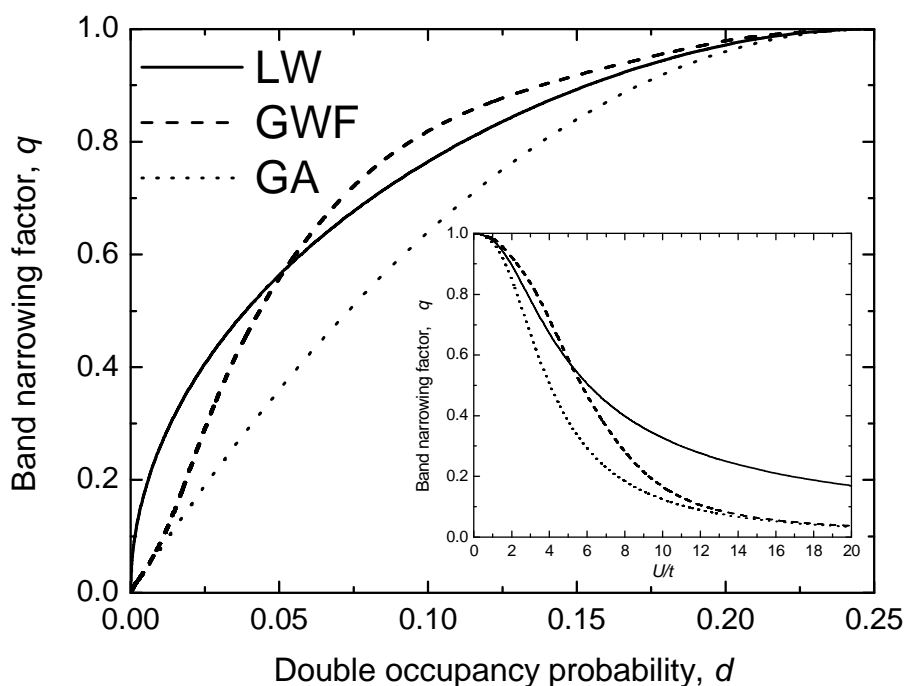
$$d \equiv \frac{1}{N} \frac{\partial E_G}{\partial U} = \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1 + \cosh(\omega U/(2t))}. \quad (6.45)$$

Z wzorów (6.44) i (6.45) dostajemy ostatecznie wyrażenie na czynnik zwężenia pasma w postaci

$$q = \pi \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+\exp(\omega U/(4t)))} + \frac{\pi U}{4t} \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1+\cosh(\omega U/(2t))}. \quad (6.46)$$

Zależność czynnika  $q$  od  $d$ , dla trzech zaprezentowanych tu metod rozwiązania modelu Hubbarda dla łańcucha przedstawia Rysunek 6.17. We wklejce rysunku umieszczono wykresy zależności czynnika  $q$  od stosunku  $U/t$ .

Analityczną postać funkcji  $q(d)$  w przybliżeniu GA (6.42) znaleziono na kilka sposobów, jak opisano w rozdziale 3.2. W fenomenologicznej metodzie zaprezentowanej w [45], autorzy znaleźli rozwinięcie funkcji  $q(d)$  w szereg Taylora do wyrazów rzędu  $d^2$  otrzymując wynik identyczny z wynikiem Brinkmana i Rice'a [44]. W Dodatku B zaproponowano nieco inną, również fenomenologiczną, metodę znajdowania funkcji  $q(d)$  i zastosowano ją do znalezienia przybliżenia tej funkcji wielomianami rzędu 2, 3 i 4. Znaleziono również zaskakująco dobre przybliżenie czynnika  $q$  wyliczonego z rozwiązania dokładnego Lieb-Wu (6.46), stosunkowo prostą funkcją.



Rys. 6.17. Zależność czynnika zwężenia pasma  $q$  od prawdopodobieństwa podwójnego obsadzenia  $d$  dla trzech rozważanych typów rozwiązań dla łańcucha Hubbarda. Wklejka: zależność  $q$  od  $U/t$ .

Znaczenie czynnika zwężenia pasma  $q = q(U/W) = q(R)$  wypływa z następującego faktu. Jak zauważono wcześniej [52, 53], czynnik  $q$  renormalizujący „gołą” energię pasmową w GA [13, 40, 44], może być uważany za czynnik renormalizujący masę efektywną

$$q(d) = m^* / m_B, \quad (6.47)$$

gdzie  $m^*$  jest masą efektywną kwazicząstek w skorelowanym stanie metalicznym, natomiast  $m_B$  jest masą pasmową bez uwzględnienia efektu oddziaływań odpychających. Dodatkowo, taka interpretacja nasuwa się automatycznie w języku pomocniczych bozonów, który może pretendować (do pewnego stopnia) do ujęcia kwazicząstkowego opisu Gutzwillera [71]. Oczywiście łańcuch Hubbarda jest izolatorem dla  $n = 1$ . Można się jednak zastanawiać, jaką masę efektywną miałyby pojedyncza dziura w izolatorze Motta w stanie paramagnetycznym. Jakościowe podobieństwo krzywych przedstawionych na Rysunku 6.17 świadczy o uniwersalności koncepcji  $q(U/W)$  jako czynnika renormalizacji masy efektywnej pod wpływem korelacji elektronowych, jeśli tylko stan wędrowny kwazicząstek jest dobrze zdefiniowany.

#### 6.4. Porównanie wyników dla łańcucha Hubbarda z wynikami dla nanołańcuchów.

W pracach [19, 20] za pomocą metody EDABI znaleziono charakterystyki dla nanołańcuchów. W pracach tych funkcje bazowe  $1s$  przybliżono gaussianami z bazy STO-3G, a potencjał przybliżono za pomocą 6 studni potencjałów (zob. Rysunek 6.1a i opis konstrukcji potencjału w rozdziale 6.2). Aby móc porównać nasze wyniki otrzymane na podstawie rozwiązania dokładnego LW dla nieskończonego łańcucha z wynikami otrzymanymi dla skończonych łańcuchów, powtórzono rachunki dla LW w tych samych warunkach, czyli korzystając z bazy STO-3G i potencjału skonstruowanego z 6 studni potencjałów. Porównanie niektórych parametrów hamiltonianu i energii stanu podstawowego w funkcji odległości międzyatomowej dla nieskończonego łańcucha i łańcucha złożonego z 10 atomów z periodycznymi warunkami brzegowymi zamieszczono w Tabeli 6.6. *Warto zwrócić uwagę na to, że różnice między wartościami parametrów hamiltonianu i energii stanu podstawowego obu układów są niewielkie.* Dla odległości mię-

dzyatomowej  $R = 1,5 a_0$ , energia stanu podstawowego łańcucha złożonego z 10 atomów różni się od energii nieskończonego łańcucha o mniej niż 3%. Dla większych odległości międzyatomowych różnice gwałtownie maleją. Oczywiście warunki brzegowe dla nanołańcucha nie muszą być warunkami periodycznymi, ale taki przypadek ma miejsce dla tzw. nanopierścieni (nanoringów). Zbieżność wyników świadczy zapewne o tym, że w łańcuchu Hubbarda nie ma korelacji długozasięgowych. Jest to naszym zdaniem, dość ciekawy wynik.

Tabela 6.6. Wybrane parametry Hamiltonianu Hubbarda i energia stanu podstawowego dla rozwiązania LW ( $N = \infty$ ) oraz te same parametry liczone metodą EDABI dla nanołańcucha złożonego z  $N = 10$  atomów (w obu przypadkach do przybliżenia jednocząstkowych funkcji falowych zastosowano bazę STO-3G). W obu przypadkach założono periodyczne warunki brzegowe.

$R/a_0$	$\alpha a_0$		$-t$ [Ry]		$U$ [Ry]		$\epsilon_a^{\text{eff}}$ [Ry]		$E_G$ [Ry]	
	$N = \infty$	$N = 10$	$N = \infty$	$N = 10$	$N = \infty$	$N = 10$	$N = \infty$	$N = 10$	$N = \infty$	$N = 10$
1,5	1,306	1,309	-0,818	-0,831	2,018	2,054	0,130	0,131	-0,553	-0,568
2,0	1,204	1,205	-0,439	-0,442	1,717	1,733	-0,535	-0,534	-0,810	-0,815
2,5	1,120	1,120	-0,264	-0,264	1,527	1,531	-0,789	-0,789	-0,912	-0,914
3,0	1,068	1,067	-0,171	-0,171	1,408	1,407	-0,897	-0,898	-0,956	-0,957
4,0	1,021	1,020	-0,080	-0,080	1,298	1,291	-0,970	-0,970	-0,984	-0,984
5,0	1,006	1,005	-0,037	-0,037	1,261	1,258	-0,987	-0,987	-0,990	-0,990
6,0	1,002	1,003	-0,017	-0,017	1,250	1,249	-0,991	-0,992	-0,991	-0,991
7,0	1,001	1,000	-0,007	-0,007	1,247	1,247	-0,992	-0,992	-0,992	-0,992
8,0	1,000	1,000	-0,003	-0,003	1,246	1,247	-0,992	-0,992	-0,992	-0,992

## 6.5. Podatność magnetyczna łańcucha Hubbarda

W celu uzupełnienia prezentowanych wcześniej charakterystyk zajmijmy się jeszcze statyczną podatnością spinową łańcucha Hubbarda. Bazując na rozwiązaniu ścisłym LW, podatność magnetyczną łańcucha Hubbarda możemy za Takahashim [57] (zob. też [72]) zapisać następująco

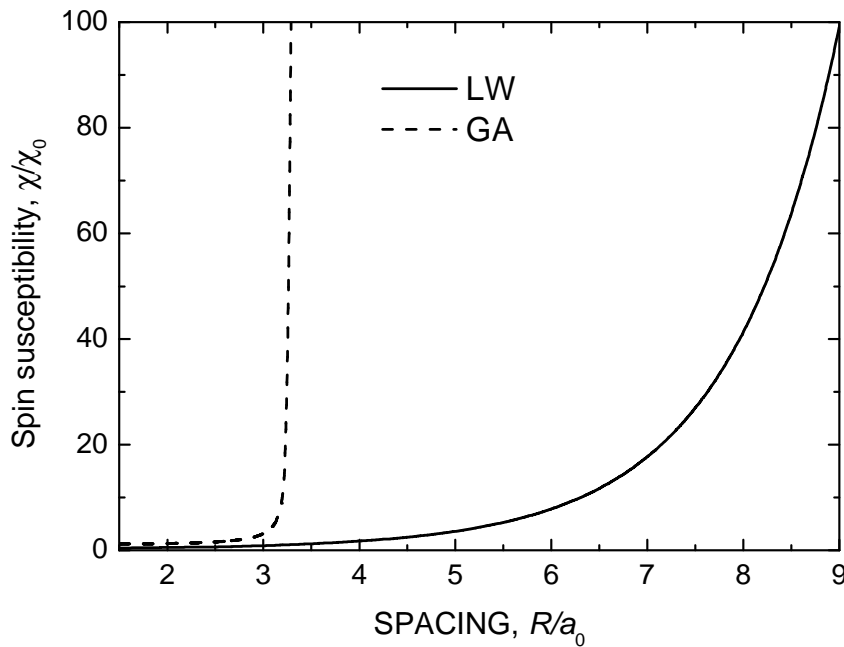
$$\chi / \chi_0 = \frac{1}{\pi} \frac{I_0(2\pi U / t)}{I_1(2\pi U / t)}, \quad (6.48)$$

gdzie  $I_0, I_1$  są tzw. zmodyfikowanymi funkcjami Bessela rzędu 0 i 1, odpowiednio, a  $\chi_0$  jest podatnością Pauliego [73]. W przybliżeniu Gutzwillera GA statyczna podatność

spinowa, którą wyliczyli Brinkman i Rice [44] (zob. też [14, 73, 74]), przyjmuje następującą postać

$$\chi/\chi_0 = \left[ \left( 1 - \left( \frac{U}{U_c} \right)^2 \right) \left( 1 - \frac{1}{2} \rho(\varepsilon_F) U \frac{1+U/(2U_c)}{(1+U/U_c)^2} \right) \right]^{-1}, \quad (6.49)$$

gdzie  $\rho(\varepsilon_F)$  jest gęstością stanów na powierzchni Fermiego. Wyniki obliczeń podatności magnetycznej (6.48) i (6.49) w funkcji odległości międzyatomowej przedstawia Rysunek 6.18. W obu przypadkach podatność magnetyczna wykazuje rozbieżność. Dla GA występuje ona dla  $U = U_c < \infty$ , natomiast dla LW dla  $U = \infty$ . Oznacza to, że w przypadku łańcucha Hubbarda z  $n = 1$  nie występuje żadne przejście fazowe dla  $U < \infty$ . W przypadku  $U = \infty$  jest to, po prostu rozbieżność typu Curie przy  $T = 0$ .



Rys. 6.18. Statyczna podatność spinowa łańcucha Hubbarda w przeliczeniu na jeden elektron w funkcji odległości międzyatomowej w rozwiązaniu Lieb-Wu i w przypadku ansatzu Gutzwillera.



## 6.6. Modele dwuwymiarowe – SQ, TR

W przypadku struktur o wymiarowości większych niż  $D = 1$  nie istnieje ściśle rozwiązanie modelu Hubbarda (poza przypadkiem sieci hyperkubicznej o wymiarowości nieskończonej [42]). Przybliżenie GWF dla sieci kwadratowej zostało rozwiązane przez Gulácsi et al. [76], z tym, że jedynie pierwszych 8 współczynników rozwinięcia względem  $(g^2-1)^m$  (zob. analogiczny szereg (3.43) dla łańcucha) zostało wyznaczonych w sposób dokładny, a pozostałe z dokładnością rzędu  $O[(n/2)]$ .

Przypominamy: w pozostałej części rozprawy ograniczymy się jedynie do ansatzu Gutzwillera GA.

Będziemy rozważać dwa typy układów dwuwymiarowych – sieć kwadratową (SQ) i sieć trójkątną (TR). Funkcje typu 1s, z których będziemy konstruować funkcje Wanniera będą przybliżane w bazie STO-3G.

Dla sieci kwadratowej, wyrażenia na parametry  $\varepsilon_a$ ,  $t$  (zob. definicje (6.33)) wyliczone w bazie zdefiniowanej w (6.1) przyjmują następującą postać

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= \beta^2 T_0 - 8\beta\gamma T_1 + 4\gamma^2 (T_0 + 2T_2 + T_3), \\ -t &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma (T_0 + 2T_2 + T_3) + \gamma^2 (9T_1 + 6T_4 + T_6).\end{aligned}\tag{6.50}$$

Dla sieci trójkątnej, parametry  $\varepsilon_a$ ,  $t$  liczymy według poniższych wzorów

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= \beta T_0 - 12\beta\gamma T_1 + 6\gamma^2 (T_0 + 2T_1 + 2T_2 + T_3), \\ -t &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma (T_0 + 2T_1 + 2T_2 + T_3) + \gamma^2 (2T_0 + 15T_1 + 6T_2 + 6T_3 + 6T_4 + T_5).\end{aligned}\tag{6.51}$$

Potencjał wchodzący do hamiltonianu jednocząstkowego  $H_1$  konstruowany był z węzłów  $j \in S_k(i) \cup S_k(i+1)$  z  $k = 13$  dla sieci kwadratowej i  $k = 11$  dla sieci trójkątnej. W obu przypadkach odpowiada to zasięgowi równemu pięciu parametrom sieci i obejmuje 92 węzły w przypadku sieci kwadratowej oraz 102 węzły w przypadku sieci trójkątnej (zob. Tabela D.1 w Dodatku D).

Porównanie różnych parametrów Hamiltonianu dla obu sieci prezentuje Tabela 6.6. Krytyczny parametr sieci dla przejścia Motta-Hubbarda oznaczony w tabeli przez

$(R/a_0)_c$ , wynosi  $R_c \approx 3,648 a_0 \approx 1,930 \text{ \AA}$  dla sieci kwadratowej i  $R_c \approx 3,985 a_0 \approx 2,109 \text{ \AA}$  dla sieci trójkątnej. Przypomnijmy, że dla łańcucha krytyczny parametr sieci (w przypadku rachunków w bazie STO-3G, zob. Tabela 6.5) wynosi  $R_c \approx 3,318 a_0 \approx 1,756 \text{ \AA}$ . Zauważmy, że różnica między krytycznymi odległościami międzyatomowymi dla sieci kwadratowej i dla łańcucha wynosi  $\approx 1/3 a_0$ , a dla sieci trójkątnej i kwadratowej  $0,337 a_0$ . Te prawie liniowe zmiany krytycznych wartości parametru sieci ze zmianą wymiarowości możemy kojarzyć z liniową zmianą liczby najbliższych sąsiadów, która dla łańcucha, sieci kwadratowej i sieci trójkątnej wynosi odpowiednio 2, 4, 6, chociaż nie jest to ostro określone.

Energię stanu podstawowego obu typów sieci w funkcji odległości międzyatomowej przedstawiono na Rysunku 6.19 (zob. też inne parametry zamieszczone w Tabeli 6.7). Rysunek 6.19 i wszystkie następne rysunki prezentujące wyniki dla sieci dwuwymiarowych, uzupełniono dla porównania odpowiednimi wykresami dla łańcucha wyznaczonymi tym razem w bazie STO-3G. We wklejce rysunku pokazano tradycyjny parametr modelu Hubbarda  $U/t$  w funkcji odległości międzyatomowej. Jak widać, zależności  $U/t$  od  $R$  dla sieci kwadratowej i łańcucha są bardzo do siebie zbliżone. Pomimo tego, zależności energii stanu podstawowego obu układów w funkcji  $R$ , różnią się znacznie (podobnie jest z zależnością innych wielkości od  $R$ ). Wynika to z innej wartości średniej energii kinetycznej elektronów nieskorelowanych dla obu typów sieci – parametru, który wpływa m.in. na wartość prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń  $d$ . Przypomnijmy, że w przybliżeniu GA

$$d = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{U}{8|\bar{\epsilon}|} \right), \quad (6.52)$$

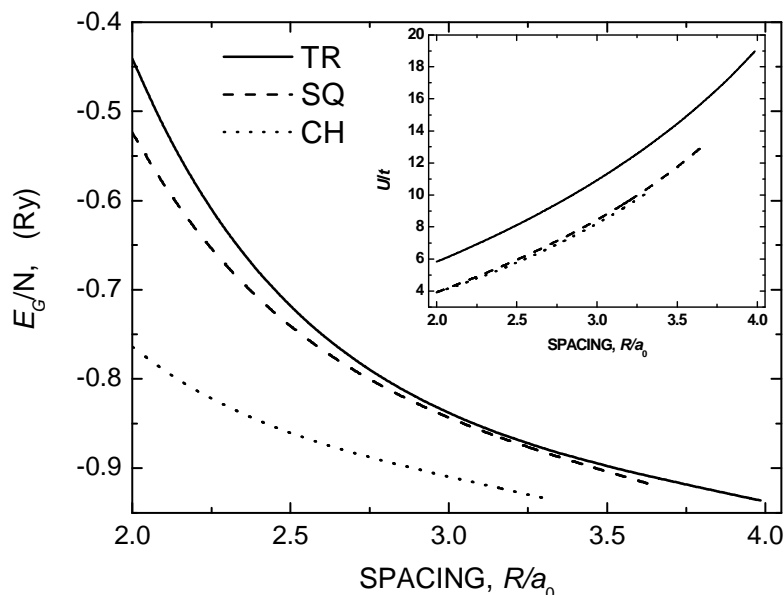
przy czym  $\bar{\epsilon} = -1.273t$  dla łańcucha,  $\bar{\epsilon} = -1.621t$  dla sieci kwadratowej oraz  $\bar{\epsilon} = -2.372t$  dla sieci trójkątnej (zob. Tabela 6.2). Na Rysunku 6.20 pokazano zależność prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń  $d$  od odległości międzyatomowej  $R$  oraz (we wklejce) od stosunku  $U/t$ .

Zaobserwowana dla łańcucha prawie liniowa zależność energii stanu podstawowego  $E_G/(Nt)$  w funkcji  $U/t$  (zob. Rysunek 6.10) ma miejsce również w przypadku sieci dwuwymiarowych. Pokazano to na Rysunku 6.21.

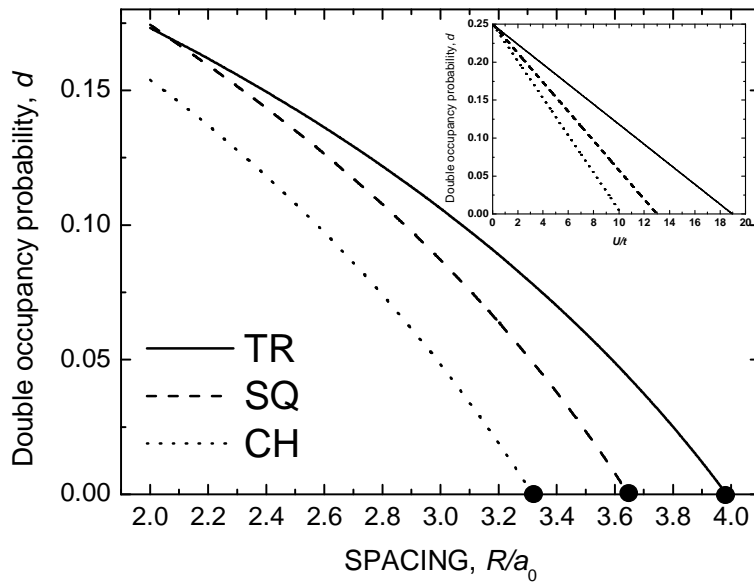
Tabela 6.7. Wybrane parametry Hamiltonianu Hubbarda i energia stanu podstawowego dla sieci kwadratowej (SQ) i trójkątnej (TR)

$R/a_0$	SQ	TR	SQ	TR	SQ	TR	SQ	TR	SQ	TR
	$\epsilon_a^{\text{eff}}$ [Ry]		$-t$ [Ry]		$U$ [Ry]		$K$		$E_G$ [Ry]	
2,0	-0,135	-0,027	-0,494	-0,364	1,938	2,120	0,939	0,950	-0,524	-0,441
2,5	-0,606	-0,546	-0,285	-0,222	1,701	1,805	0,769	0,772	-0,741	-0,718
3,0	-0,808	-0,776	-0,181	-0,146	1,527	1,593	0,650	0,650	-0,844	-0,838
3,5	-0,902	-0,884	-0,121	-0,101	1,418	1,451	0,563	0,562	-0,904	-0,898
$(R/a_0)_c$	-0,919	-0,936	-0,108	-0,072	1,398	1,373	0,542	0,497	-0,919	-0,936
	$\beta$		$\gamma$		$\alpha a_0$		$S$		$d$	
2,0	1,417	1,291	0,295	0,176	1,233	1,421	0,466	0,378	0,174	0,173
2,5	1,221	1,191	0,205	0,140	1,174	1,266	0,358	0,311	0,135	0,143
3,0	1,129	1,127	0,153	0,113	1,107	1,155	0,281	0,256	0,087	0,106
3,5	1,071	1,080	0,111	0,089	1,067	1,084	0,212	0,204	0,023	0,060
$(R/a_0)_c$	1,057	1,044	0,099	0,067	1,063	1,053	0,192	0,151	0,000	0,000

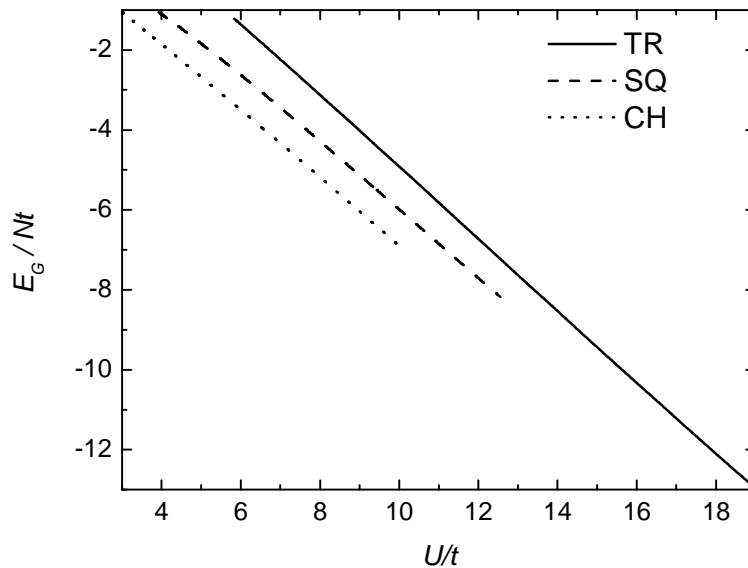
Rysunek 6.22 przedstawia zależność energii pasmowej  $E_B$  i kulombowskiej  $E_{\text{int}}$  w funkcji parametru sieci  $R$ . Zwróćmy uwagę na to, że w pobliżu punktu krytycznego wykresy obu typów energii pokrywają się, co odzwierciedla fakt wykazany w Dodatku C, że w przybliżeniu GA stosunek obu form energii dąży do jedności w punkcie krytycznym. Oznacza to, że te dwie energie praktycznie się kompensują przy  $R \rightarrow R_c$ . Wielkość progowa  $R_c$  systematycznie rośnie ze wzrostem liczby najbliższych sąsiadów jak to pokazano na Rysunku 6.22.



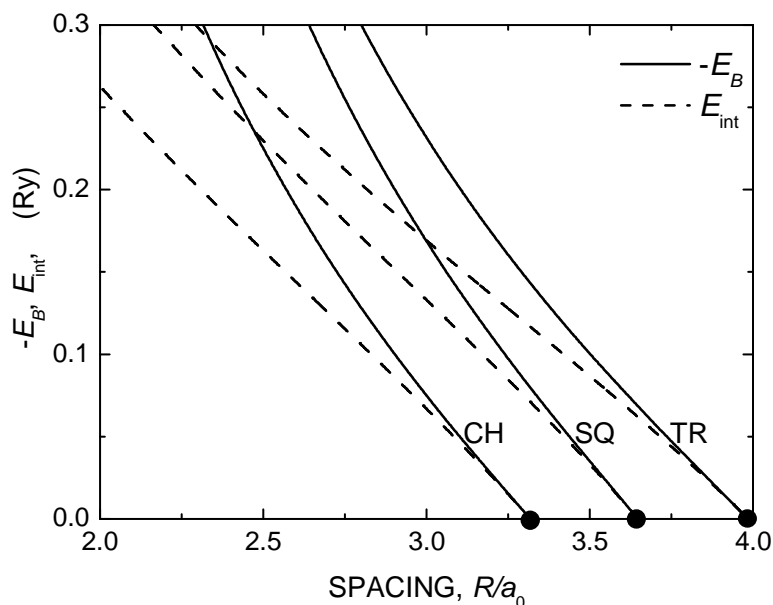
Rys. 6.19. Energia stanu podstawowego w funkcji odległości międzyatomowej  $R$ , dla łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i trójkątnej (TR). Wklejka przedstawia zależność stosunku  $U/t$  od  $R$ .



Rys. 6.20. Prawdopodobieństwo podwójnych obsadzeń  $d = \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  w funkcji odległości międzyatomowej dla trzech typów sieci: łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i sieci trójkątnej (TR). Punkty na osi odciętych oznaczają próg lokalizacji Motta-Hubbarda. Wklejka przedstawia zależność  $d$  od  $U/t$ .



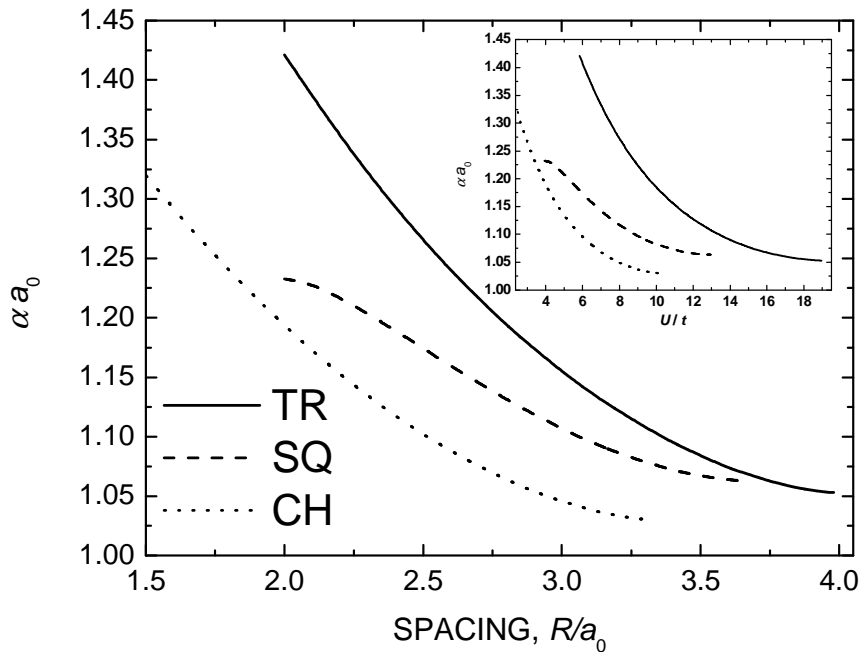
Rys. 6.21. Energia stanu podstawowego  $E_G/Nt$  w funkcji  $U/t$  dla trzech typów sieci: łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i sieci trójkątnej (TR).



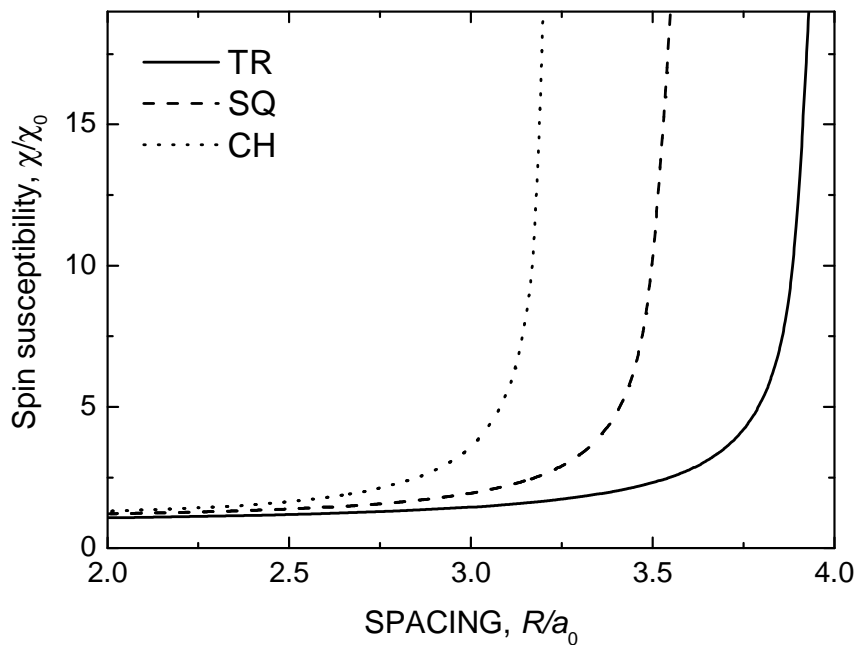
Rys. 6.22. Energia pasmowa  $-E_B$  i energia oddziaływania kulombowskiego  $E_{\text{int}}$  w funkcji  $R$ , dla trzech typów sieci: łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i sieci trójkątnej (TR).

Podobnie jak w przypadku łańcucha, również dla sieci dwuwymiarowych, parametr wariacyjny optymalizujący jednocząstkowe funkcje falowe maleje monotonicznie wraz ze wzrostem odległości międzyatomowej (zob. Rysunek 6.23).

Statyczną podatność spinową wyliczoną zgodnie ze wzorem (6.49) przedstawiono na Rysunku 6.24. W przypadku sieci kwadratowej wartość gęstości stanów na powierzchni Fermiego  $\rho(\varepsilon_F)$  (zob. wzór (6.49)) wyliczono przybliżając gęstość stanów gęstością prostokątną, gdyż dla gęstości realistycznej DOS na powierzchni Fermiego jest nieskończona (zob. Rysunek 6.1). Oczywiście, osobliwość gęstości stanów na poziomie Fermiego oznacza niestabilność stanu paramagnetycznego względem przejścia do stanu antyferromagnetycznego. Poza tym, nawet mała niezerowa wartość całki przeskoku  $t_2$  spowoduje usunięcie osobliwości van Hove'a w punkcie środkowym pasma w tym przypadku (zob. poniżej).



Rys. 6.23. Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$  oraz od  $U/t$  (zakres zmian  $U/t$  we wklejce odpowiada zakresowi zmian  $R$  z wykresu głównego) dla trzech typów sieci: łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i sieci trójkątnej (TR). Wzrost  $U/t$  towarzyszy wzrostowi rozmiaru stanów atomowych.



Rys. 6.24. Statyczna podatność spinowa łańcucha Hubbarda, sieci kwadratowej i sieci trójkątnej w przeliczeniu na jeden węzeł w funkcji odległości międzyatomowej w przypadku ansatzu Gutzwillera.

## 6.7. Modele trójwymiarowe – SC, BCC, FCC

W tym rozdziale rozważać będziemy trzy sieci kubiczne: sieć kubiczną prostą (SC), sieć kubiczną przestrzennie centrowaną (BCC) oraz sieć kubiczną centrowaną powierzchniowo (FCC). Próbowano również zastosować omawianą metodę do sieci heksagonalnej HCP, jednak ten przypadek wymagałby zmiany postaci funkcji bazowych, gdyż węzły sąsiednie danego węzła nie są symetrycznie równoważne i sumę po orbitalach centrowanych na sąsiednich węzłach należałoby zastąpić dwiema sumami mnożonymi przez dwa różne parametry.

Dla wymienionych sieci kubicznych wzory na parametry  $\varepsilon_a$  i  $t$  są następujące:

dla sieci SC

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 12\beta\gamma T_1 + 6\gamma^2 (T_0 + 4T_2 + T_4), \quad (6.53)$$

$$-t = \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma (T_0 + 4T_2 + T_4) + \gamma^2 (15T_1 + 8T_3 + 12T_5 + T_8),$$

dla sieci BCC

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 16\beta\gamma T_1 + 8\gamma^2 (T_0 + 3T_2 + 3T_3 + T_5), \quad (6.54)$$

$$-t = \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma (T_0 + 3T_2 + 3T_3 + T_5) + \gamma^2 (27T_1 + 27T_4 + 9T_7 + T_{10}),$$

i dla sieci FCC

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 24\beta\gamma T_1 + 12\gamma^2 (T_0 + 4T_1 + 2T_2 + 4T_3 + T_4), \quad (6.55)$$

$$-t = \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma (T_0 + 4T_1 + 2T_2 + 4T_3 + T_4) + \gamma^2 (4T_0 + 45T_1 + 12T_2 + 36T_3 + 12T_4 + 18T_5 + 4T_6 + 12T_7 + T_9)$$

Podobnie jak w przypadku sieci kwadratowej i trójkątnej rozważanych powyżej, przyjęto, że węzły „tworzące” potencjał mieszczą się w sferach (otaczających węzeł „centralny” i jeden z jego najbliższych sąsiadów) o promieniu równym pięciu parametrom sieci. Odpowiada to zbiorowi węzłów  $j \in S_k(i) \cup S_k(i+1)$  z  $k = 22$  (596 węzłów)

dla sieci SC,  $k = 35$  (1206 węzłów) dla sieci BCC oraz  $k = 47$  (2344 węzły) dla sieci FCC (zob. Tabela D.1 w Dodatku D).

W Tabeli 6.8, po raz pierwszy w niniejszej rozprawie podajemy przykładowe wartości parametrów  $T_k$ , a w Tabeli 6.9 optymalne wartości  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  funkcji Wanniera, dla których wyliczone były elementy  $T_k$  z Tabeli 6.8 oraz odpowiadające im wartości parametrów  $t$ ,  $\varepsilon_a$  i  $\varepsilon_a^{eff}$ . Zauważmy że energia atomowa  $\varepsilon_a$  liczona w bazie Wanniera ( $\varepsilon_a \equiv \langle w_i | H_1 | w_i \rangle$ ) jest zbliżona do wartości elementu  $T_0$ , który jest odpowiednikiem energii atomowej, liczonej w bazie atomowej ( $\varepsilon'_a \equiv \langle \psi_i | H_1 | \psi_i \rangle = T_0$ ). Tego samego nie możemy powiedzieć o całkach przesoku. Wartość całki przesoku  $t$  liczona w bazie Wanniera ( $t \equiv \langle w_i | H_1 | w_{i+1} \rangle$ ) zdecydowanie różni się od swojego odpowiednika atomowego ( $t' \equiv \langle \psi_i | H_1 | \psi_{i+1} \rangle = T_1$ ). Istnieje jeszcze jedna różnica między parametrami  $t$  i  $\varepsilon_a$ . Otóż parametr  $t$  jest zbieżny ze wzrostem liczby węzłów wchodzących do wyrażenia na potencjał, podczas gdy parametr  $\varepsilon_a$ , podobnie jak elementy  $T_k$ , rozbiega się do  $-\infty$ . Najprościej można to pokazać w granicy atomowej, gdy  $R \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 1/a_0$ ,  $\beta \rightarrow 1$  i  $\gamma \rightarrow 0$ , wówczas

$$\begin{aligned} \varepsilon_a \rightarrow T_0 &= \alpha^2 - 2\alpha + \sum_{j \neq i} \left[ -2/R_{ij} - e^{-2\alpha R_{ij}} (2\alpha + 2/R_{ij}) \right] \\ &\approx \alpha^2 - 2\alpha + \sum_{j \neq i} \left[ -2/R_{ij} \right]. \end{aligned} \quad (6.56)$$

W przypadku łańcucha, szereg w wyrażeniu (6.56) jest szeregiem harmonicznym, a więc rozbieżnym. Szeregi dla innych sieci są jeszcze szybciej rozbieżne. Oczywiście nie ma tu żadnego problemu, gdyż, tylko wielkość  $\varepsilon_a^{eff}$ , a nie  $\varepsilon_a$ , *ma sens fizyczny*, a zauważmy, że w przeciwieństwie do  $\varepsilon_a$ , efektywna energia atomowa  $\varepsilon_a^{eff}$  jest zbieżna wraz ze wzrostem liczby węzłów potencjału. Dzieje się tak dlatego, że rozbieżny szereg występujący w wyrażeniu na  $\varepsilon_a$  jest kompensowany przez szeregi opisujące energię oddziaływania kulombowskiego między elektronami centrowanymi na różnych węzłach



$K_{ij}$  i energię oddziaływania kulombowskiego między jonami występujące w wyrażeniu

$$\text{na } \varepsilon_a^{\text{eff}}, \text{ czyli wyraz } +\frac{1}{N} \sum_{i<j} \left( K_{ij} + \frac{2}{R_{ij}} \right) \approx +\frac{1}{N} \sum_{i<j} \left( \frac{2}{R_{ij}} + \frac{2}{R_{ij}} \right) = +\frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \left[ 2/R_{ij} \right].^1$$

Tabela 6.8. Przykładowe wartości elementów  $T_k$  dla sieci SC, BCC, FCC przy odległości między najbliższymi sąsiadami równej  $R = 3,80 a_0$ .

SC		BCC		FCC	
$T_k$	[Ry]	$T_k$	[Ry]	$T_k$	[Ry]
$T_0$	-104.1988	$T_0$	-156.1972	$T_0$	-250.8714
$T_1$	-27.6896	$T_1$	-28.5942	$T_1$	-33.9332
$T_2$	-9.2905	$T_2$	-17.6388	$T_2$	-6.3888
$T_3$	-3.3100	$T_3$	-2.8625	$T_3$	-1.3169
$T_4$	-1.2316	$T_4$	-0.7786	$T_4$	-0.2789
$T_5$	-0.4661	$T_5$	-0.5061	$T_5$	-0.0601
$T_8$	-0.0102	$T_7$	-0.0259	$T_6$	-0.0130
		$T_{10}$	-0.0009	$T_7$	-0.0028
				$T_9$	-0.0001

Tabela 6.9. Wartości zoptymalizowanych parametrów  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  funkcji Wanniera, dla których wyliczone były elementy  $T_k$  z Tabeli 6.8 oraz odpowiadające im wartości parametrów  $t$ ,  $\varepsilon_a$  i  $\varepsilon_a^{\text{eff}}$  (wartości tych ostatnich parametrów podano w Ry, a wartość parametru  $\alpha$  w  $1/a_0$ ).

	SC	BCC	FCC
$\alpha$	1,083	1,039	1,141
$\beta$	1,058	1,089	1,062
$\gamma$	0,081	0,082	0,053
$-t$	-0,133	-0.158	-0,108
$\varepsilon_a$	-103,86	-156.00	-250,70
$\varepsilon_a^{\text{eff}}$	-0,872	-0,821	-0,824

Postać jednocząstkowych, próbnych funkcji falowych zastosowanych w niniejszej rozprawie jest bardzo prosta. Przypomnijmy, że konstruujemy ją jako kombinację liniową funkcji podobnych do funkcji Slatera 1s centrowanych na węźle „centralnym” oraz jego najbliższych sąsiadach (a dokładniej przez kombinację gaussianów przybliżających funkcje typu 1s). Funkcja ta ma tylko jeden parametr wariacyjny – rozmiar orbi-

<sup>1</sup> Dla większych odległości międzyatomowych całki  $K_{ij}$  bardzo dobrze można przybliżyć klasycznymi wartościami energii kulombowskiej  $2/R_{ij}$  (zob. np. Tabelę 6.3 lub 6.4)

tali. Jej prostota ma spore zalety w procesie obliczeniowym, ale ma również pewną wadę. Otóż w przypadku zbyt małych odległości między atomami niemożliwe staje się zoptymalizowanie tej funkcji, czyli znalezienie takiej wartości parametru  $\alpha$ , dla którego energia stanu podstawowego osiąga minimum (lokalne). Efekt ten był już widoczny w przypadku układów dwuwymiarowych oraz łańcucha, lecz w przypadku układów trójwymiarowych staje się jeszcze wyraźniejszy. Dla struktur kubicznych SC i FCC minimalną odległością między atomami, dla których udało się zoptymalizować naszą jednocząstkową funkcję falową była odległość (między najbliższymi sąsiadami)  $\sim 3,25 a_0$ , a dla BCC dopiero  $\sim 3,80 a_0$  (zob. Tabelę 6.10).

Wybrane parametry hamiltonianu w funkcji  $R$ , dla rozważanych sieci kubicznych, podano w Tabeli 6.10. Zwróćmy uwagę na to, że zarówno w Tabeli 6.10, jaki i w kolejno prezentowanych wykresach, w przypadku sieci BCC i FCC  $R$  oznaczać będzie odległość między najbliższymi sąsiadami, a nie parametr sieci.

Energia stanu podstawowego wszystkich trzech sieci kubicznych jest wyższa od energii stanu podstawowego atomu wodoru. Nie wykazuje też minimum lokalnego dla żadnej odległości międzyatomowej (zob. Rysunek 6.25), więc podobnie jak w przypadku rozważanych poprzednio sieci o wymiarowości niższej niż 3, sieci kubiczne złożone z atomów wodoropodobnych nie są stabilne. Na Rysunku 6.26 przedstawiono zależność prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń  $d$  od odległości między najbliższymi sąsiadami oraz (we wklejce) od stosunku  $U/t$ . Prawdopodobieństwo  $d$  występowania podwójnych obsadzeń zeruje się w punktach

$$R_c \approx 4,216 a_0 \approx 2,231 \text{ \AA} \text{ dla sieci SC,}$$

$$R_c \approx 4,284 a_0 \approx 2,267 \text{ \AA} \text{ dla sieci BCC,}$$

$$R_c \approx 4,350 a_0 \approx 2,302 \text{ \AA} \text{ dla sieci FCC.}$$

Przypomnijmy, że wyniki otrzymane dla poprzednich struktur były następujące

$$R_c \approx 3,318 a_0 \approx 1,756 \text{ \AA} \text{ dla łańcucha (CH),}$$

$$R_c \approx 3,648 a_0 \approx 1,930 \text{ \AA} \text{ dla sieci kwadratowej (SQ)}$$

$$R_c \approx 3,985 a_0 \approx 2,109 \text{ \AA} \text{ dla sieci trójkątnej (TR).}$$

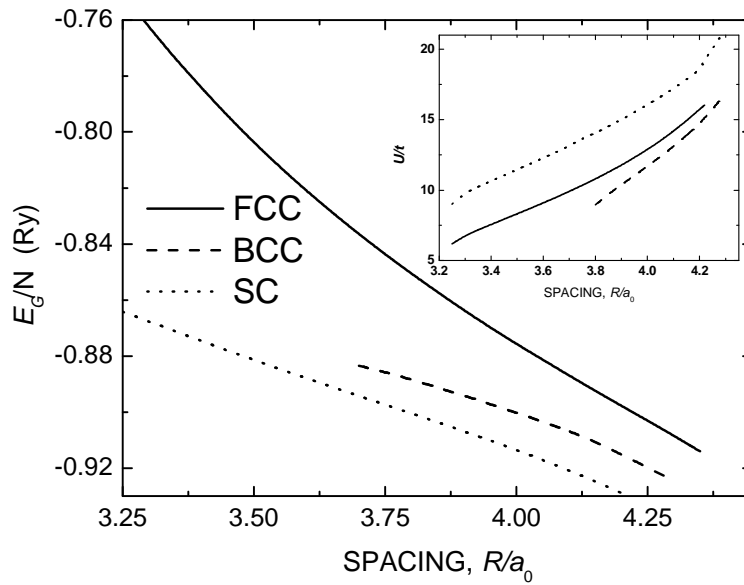
Jak widać struktury trójwymiarowe zachowują stan metaliczny dla większych odległości międzyatomowych niż struktury o niższej wymiarowości. Poprzednio zauważyliśmy, że odległość krytyczna dla sieci CH, SQ i TR rośnie prawie liniowo z liczbą najbliższych sąsiadów. Zasada ta nie obowiązuje jednak w przypadku struktur przestrzen-

nych. Widzimy, że  $R_c$  dla sieci kubicznej prostej jest większe niż dla sieci trójkątnej, chociaż obie struktury charakteryzują się taką samą liczbą najbliższych sąsiadów  $z = 6$ . Dalsze zmiany wartości krytycznej  $R_c$  dla struktury BCC z liczbą najbliższych sąsiadów  $z = 8$  i FCC z liczbą  $z = 12$ , nie są już liniowe, niezależnie od tego, czy przez  $R_c$  rozumiemy krytyczną odległość między najbliższymi sąsiadami, czy krytyczną wartość parametru sieci (zob. Rysunek 6.27).

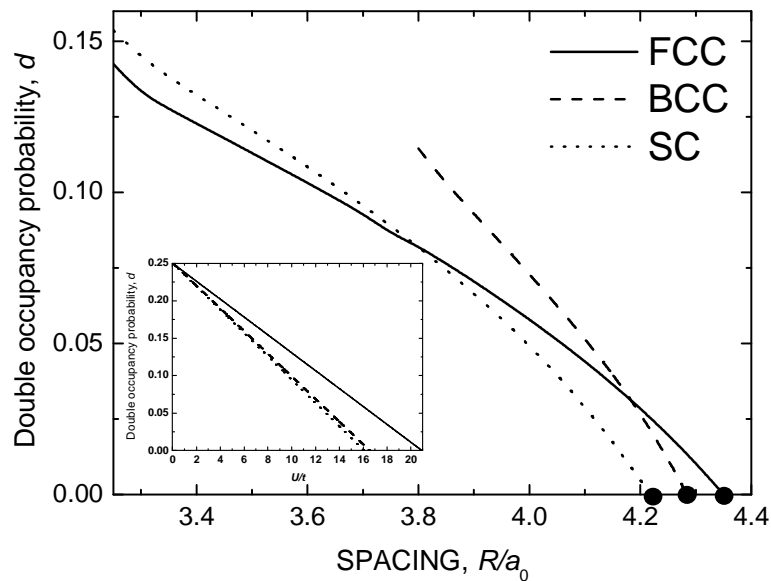
Tabela 6.10. Wybrane parametry hamiltonianu Hubbarda dla sieci kubicznych SC, BCC i FCC w funkcji  $R$ .

$R/a_0$	SC	BCC	FCC	SC	BCC	FCC	SC	BCC	FCC
	$\mathcal{E}_a^{eff} (Ry)$			$-t (Ry)$			$U (Ry)$		
3,3	-0,718		-0,654	-0,222		-0,166	1,502		1,625
3,4	-0,764		-0,700	-0,197		-0,151	1,490		1,604
3,5	-0,799		-0,738	-0,177		-0,138	1,474		1,581
3,6	-0,828		-0,771	-0,161		-0,127	1,459		1,559
3,7	-0,852		-0,799	-0,146		-0,117	1,444		1,538
3,8	-0,872	-0,821	-0,824	-0,133	-0,158	-0,108	1,432	1,409	1,518
3,9	-0,890	-0,856	-0,845	-0,121	-0,137	-0,100	1,422	1,417	1,500
4,0	-0,905	-0,879	-0,864	-0,110	-0,121	-0,092	1,415	1,418	1,484
4,1	-0,918	-0,898	-0,881	-0,100	-0,108	-0,085	1,413	1,420	1,471
4,2	-0,929	-0,913	-0,896	-0,090	-0,097	-0,079	1,417	1,425	1,461
4,3	-0,930 <sup>a</sup>	-0,923 <sup>b</sup>	-0,908	-0,088 <sup>a</sup>	-0,087 <sup>b</sup>	-0,073	1,419 <sup>a</sup>	1,438 <sup>b</sup>	1,455
4,350			-0,914			-0,069			1,454
$R/a_0$	$K (Ry)$			$\beta$			$\gamma$		
3,3	0,599		0,598	1,137		1,122	0,126		0,126
3,4	0,582		0,582	1,112		1,104	0,113		0,113
3,5	0,567		0,566	1,095		1,091	0,104		0,104
3,6	0,551		0,551	1,081		1,080	0,096		0,096
3,7	0,537		0,537	1,069		1,070	0,088		0,088
3,8	0,524	0,522	0,523	1,058	1,089	1,062	0,081	0,082	0,081
3,9	0,511	0,510	0,510	1,049	1,066	1,054	0,074	0,071	0,074
4,0	0,498	0,498	0,498	1,040	1,052	1,047	0,067	0,063	0,067
4,1	0,487	0,486	0,486	1,032	1,040	1,040	0,060	0,056	0,060
4,2	0,475	0,475	0,475	1,025	1,031	1,034	0,053	0,049	0,053
4,3	0,473 <sup>a</sup>	0,466 <sup>b</sup>	0,464	1,024 <sup>a</sup>	1,023 <sup>b</sup>	1,028	0,051 <sup>a</sup>	0,043 <sup>b</sup>	0,051
4,350			0,459			1,025			
$R/a_0$	$\alpha a_0$			$S$			$d$		
3,3	1,072		1,170	0,243		0,194	0,145		0,133
3,4	1,082		1,168	0,221		0,178	0,132		0,123
3,5	1,084		1,163	0,204		0,166	0,121		0,113
3,6	1,084		1,156	0,188		0,155	0,108		0,103
3,7	1,083		1,149	0,174		0,144	0,096		0,093
3,8	1,083	1,039	1,141	0,160	0,182	0,134	0,082	0,115	0,082
3,9	1,084	1,063	1,135	0,147	0,157	0,125	0,067	0,093	0,071
4,0	1,087	1,076	1,130	0,134	0,138	0,116	0,049	0,073	0,058
4,1	1,093	1,088	1,127	0,120	0,122	0,107	0,029	0,052	0,044
4,2	1,104	1,103	1,126	0,105	0,106	0,097	0,005	0,027	0,028
4,3	1,107 <sup>a</sup>	1,123 <sup>b</sup>	1,128	0,103 <sup>a</sup>	0,091 <sup>b</sup>	0,087	0,000 <sup>a</sup>	0,000 <sup>b</sup>	0,010
4,350			1,131			0,082			0,000

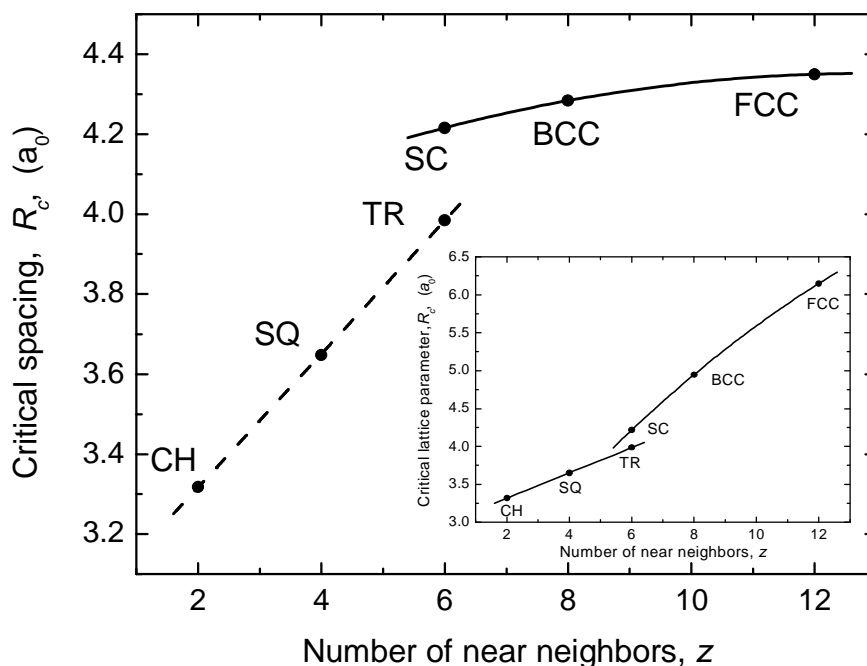
<sup>a</sup> dla  $R = 4.216 a_0$ , <sup>b</sup> dla  $R = 4.284 a_0$ .



Rys. 6.25. Energia stanu podstawowego w funkcji odległości między najbliższymi sąsiadami  $R$  dla trzech typów sieci kubicznych. Wklejka przedstawia zależność stosunku  $U/t$  od  $R$ .



Rys. 6.26. Prawdopodobieństwo wystąpienia podwójnego obsadzenia  $d = \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  w funkcji odległości między najbliższymi sąsiadami dla trzech typów sieci kubicznych. We wklejce zależność  $d$  od  $U/t$ . Punkty na osi odciętych oznaczają próg lokalizacji Motta-Hubbarda.



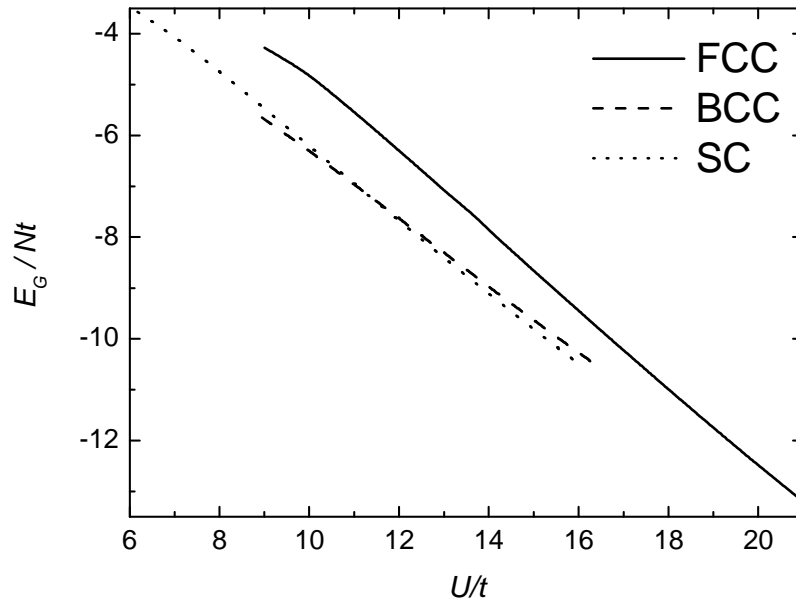
Rys. 6.27. Krytyczna wartość odległości między najbliższymi sąsiadami w funkcji liczby najbliższych sąsiadów  $z$ . W wklejce: krytyczna wartość parametru sieci w funkcji  $z$ .

Liniowość stosunku  $E_C/t$  w funkcji stosunku  $U/t$ , jaką zaobserwowaliśmy dla struktur CH, SQ i TR występuje również w przypadku sieci kubicznych (nie licząc małego zakrzywienia początku wykresu dla sieci FCC). Pokazano to na Rysunku 6.28.

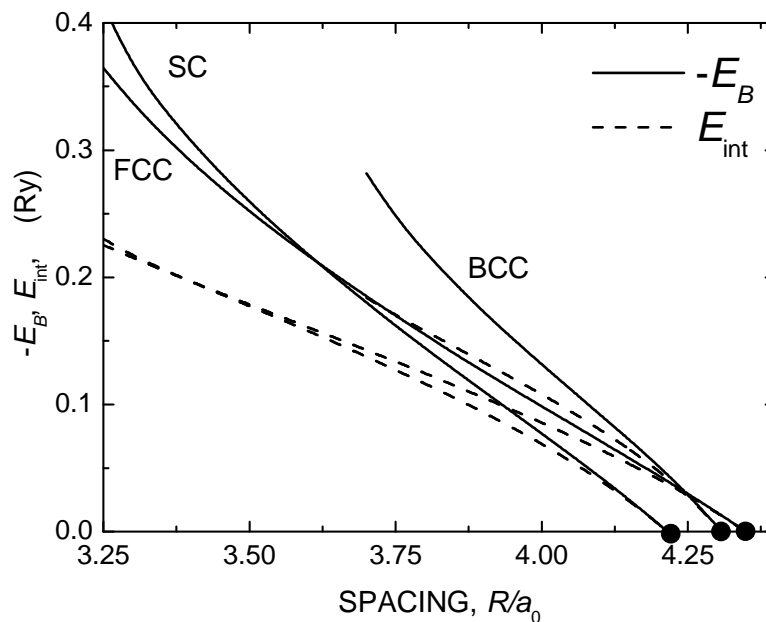
Rysunek 6.29 przedstawia zależność energii pasmowej i kulombowskiej od odległości między najbliższymi sąsiadami. Obserwujemy tu, podobnie jak dla poprzednich struktur pokrywanie się wykresów obu energii (dla danej struktury) w pobliżu przejścia fazowego.

Zależność optymalnej wartości parametru  $\alpha a_0$ , wyrażającego rozmiar jednocząstkowych funkcji falowych, od odległości między najbliższymi sąsiadami jest przedstawiona na Rysunku 6.30. Charakter tych zależności diametralnie różni się od tych jakie zaprezentowano dla poprzednich struktur na Rysunku 6.23. Dla struktur płaskich (patrz. Rys. 6.23) parametr wariacyjny  $\alpha a_0$  maleje monotonicznie i w pobliżu przejścia Motta-Hubbarda jest już bliski jedności. Dla struktur kubicznych wartość parametru wariacyjnego  $\alpha a_0$  w pobliżu lokalizacji Motta-Hubbarda jest jeszcze daleka od jedno-

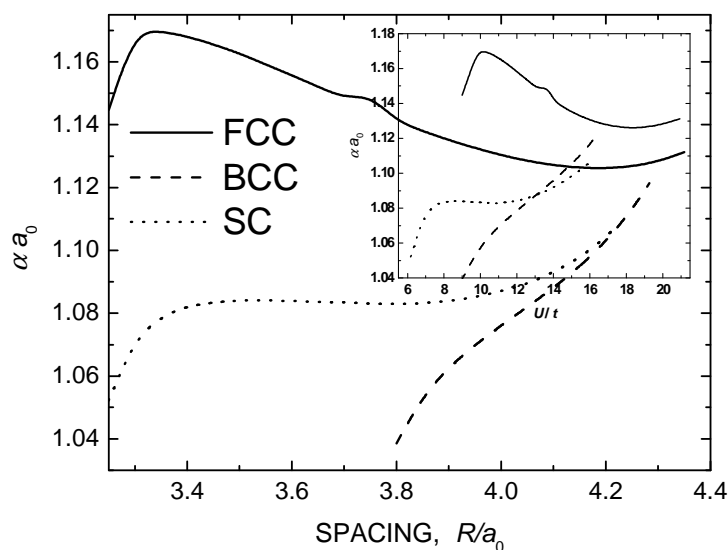
ści, a na dodatek wykazuje tendencję wzrostową, oznacza to, że przejście metal-izolator zachodzi w dużej odległości od granicy atomowej.



Rys. 6.28. Energia stanu podstawowego  $E_G/Nt$  w funkcji  $U/t$  dla trzech typów sieci kubicznych.

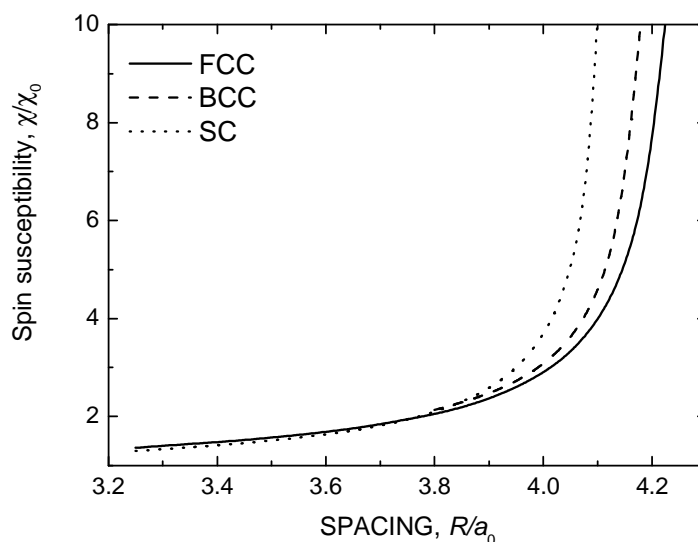


Rys. 6.29. Energia pasmowa  $-E_B$  i energia oddziaływania kulombowskiego  $E_{int}$  w funkcji  $R$ , dla trzech typów sieci kubicznych. Punkt lokalizacji zaznaczono kropkami na osi odciętych



Rys. 6.30. Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$  dla trzech typów sieci kubicznych. Wklejka:  $\alpha$  w funkcji  $U/t$

Na Rysunku 6.31 przedstawiono statyczną podatność spinową w funkcji odległości międzyatomowej wyliczoną ze wzoru (6.49) dla sieci kubicznych. Podobnie jak w przypadku poprzednich struktur, również dla sieci kubicznych obserwujemy rozbieżność podatności magnetycznej w punkcie przejścia metal-izolator.



Rys. 6.31. Statyczna podatność spinowa łańcucha Hubbarda, sieci kubicznych SC, BCC i FCC w przeliczeniu na jeden węzeł, w funkcji odległości międzyatomowej w ansatzu Gutzwillera.

W Tabeli 6.11 zebrano wybrane parametry modelu oraz energie stanu podstawowego poszczególnych, analizowanych w tym rozdziale struktur w przybliżeniu GA w punkcie lokalizacji Motta-Hubbarda. Zwróćmy uwagę na kolumnę z energią stanu podstawowego (lub efektywną energią atomową, która w punkcie krytycznym jest równa energii stanu podstawowego) i zauważmy, że energie te dla wszystkich struktur są bardzo do siebie zbliżone. Rozrzut tych energii wokół wartości średniej nie przekracza 0,012 Ry, czyli ok. 1,3% wartości średniej.

Tabela 6.11. Wybrane parametry modelu i energie w punkcie przejścia fazowego dla wszystkich analizowanych struktur (energie w Ry).

	$\alpha/a_0$	$\beta$	$\gamma$	$S$	$R_c$	$E_G$	$\mathcal{E}_a^{\text{eff}}$	$-t$	$U$	$K_1$
CH	1,030	1,058	0,146	0,264	3,318	-0,935	-0,935	-0,132	1,345	0,584
SQ	1,063	1,057	0,099	0,192	3,648	-0,919	-0,919	-0,108	1,398	0,542
TR	1,053	1,044	0,067	0,151	3,984	-0,936	-0,936	-0,072	1,373	0,497
SC	1,107	1,024	0,051	0,103	4,214	-0,930	-0,930	-0,088	1,419	0,473
BCC	1,121	1,023	0,042	0,091	4,284	-0,923	-0,923	-0,087	1,438	0,466
FCC	1,130	1,025	0,034	0,082	4,350	-0,914	-0,914	-0,069	1,454	0,459



## 7. Zastosowanie metody zoptymalizowanych jednocząstkowych funkcji Wanniera w modelu dopuszczającym przeskoki do drugich sąsiadów

W poprzednim rozdziale wystartowaliśmy z hamiltonianu Hubbarda w najczęściej stosowanym przybliżeniu – tzw. przybliżeniu ciasnego wiązania, w którym zakładamy, że elektrony mogą wykonywać przeskoki jedynie między najbliższymi węzłami. W przypadku łańcucha promienie stref koordynacyjnych są wielokrotnością parametru sieci, a liczby koordynacyjne są zawsze równe 2, a ponieważ całki przekrywania maleją dość szybko z odległością, przybliżenie ciasnego wiązania wydaje się być bardzo dobrym przybliżeniem. Jednak w przypadku pozostałych struktur, a zwłaszcza sieci gęstego upakowania BCC i FCC odległości między kolejnymi strefami koordynacyjnymi są niewielkie (zob. Tabela D.1 w Dodatku D).

Jeśli dopuścimy możliwość skoków elektronów nie tylko do najbliższych, ale również do drugich sąsiadów, to hamiltonian startowy (5.17) przyjmie następującą postać:

$$H = \varepsilon_a^{\text{eff}} \sum_i n_i - t_1 \sum_{i\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{i+1\sigma} + h.c.) + t_2 \sum_{i\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{i+2\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (7.1)$$

gdzie  $t_1 \equiv |t_{i,i+1}|$ ,  $t_2 \equiv t_{i,i+2}$  są całkami przeskoku odpowiednio do najbliższego i drugiego sąsiada,  $i+1$  oznacza węzły należące do pierwszej strefy, a  $i+2$ , do drugiej koordynacyjnej węzła  $i$ . Pojawienie się parametru  $t_2$  hamiltonianu (7.1) wymaga zmiany postaci naszych funkcji bazowych, gdyż poprzednia postać nie zapewniłaby nam ortonormalności funkcji  $w_i, w_{i+1}, w_{i+2}$ . Funkcje próbne będziemy teraz konstruować następująco

$$w_i(\mathbf{r}) \equiv \beta \Psi_i(\mathbf{r}) - \gamma \sum_{j_1=1}^{z_1} \Psi_{j_1(i)}(\mathbf{r}) + \delta \sum_{j_2=1}^{z_2} \Psi_{j_2(i)}(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

gdzie  $z_1$  jest liczbą najbliższych, a  $z_2$  drugich sąsiadów tegoż węzła. Pierwsza suma w wyrażeniu (7.2) odbywa się po węzłach z pierwszej strefy koordynacyjnej, a druga po węzłach z drugiej strefy koordynacyjnej węzła  $i$ . Parametry  $\beta, \gamma, \delta$  będziemy znajdować z warunków ortonormalności:

$$\langle w_i | w_i \rangle = 1, \quad \langle w_i | w_{i+1} \rangle = 0, \quad \langle w_i | w_{i+2} \rangle = 0. \quad (7.3)$$

Powstałego w ten sposób układu równań nie da się niestety rozwiązać analitycznie, musimy tego dokonać numerycznie (skorzystano tu z metody zwanej dekompozycją LU [77]).

## 7.1. Średnia energia kinetyczna nieskorelowanych elektronów

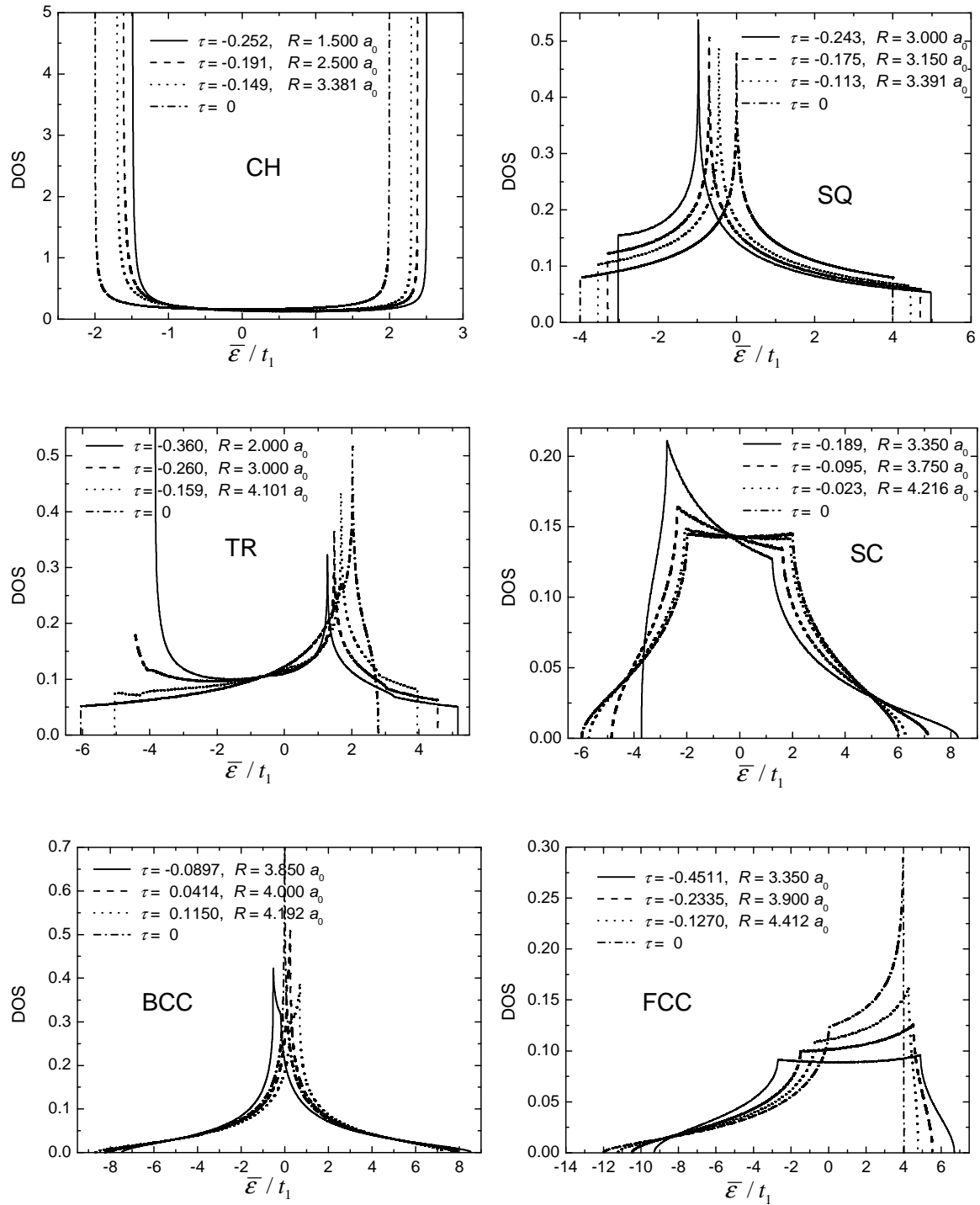
Dopuszczenie możliwości przeskoków do drugich sąsiadów komplikuje związki dyspersyjne. W Tabeli 7.1 podajemy ich postać, przyjmując dla uproszczenia jednostkową wartość parametru sieci  $R = 1$ . Gęstości stanów znajdujemy metodą numeryczną opisaną w rozdziale 6.1. Teraz jednak nie wystarczy zrobić tego raz dla danej struktury, gdyż gęstość stanów będzie ewoluowała wraz ze zmianą parametru sieci, co pociąga za sobą zmianę parametru  $\tau \equiv -t_2/t_1$ . Na Rysunku 7.1 pokazano gęstości stanów analizowanych struktur dla przykładowych odległości międzyatomowych. W przybliżeniu ciasnego wiązania stosunek średniej energii elektronów nieskorelowanych i całki przeskoku  $t$  była wartością stałą niezależną od odległości międzyatomowych  $\bar{\epsilon}/t = const$  (zob. Tabela 6.2). W modelu, w którym elektrony mogą wykonywać skoki do drugich sąsiadów sytuacja nie jest już tak prosta. Parametr  $\tau \equiv -t_2/t_1$  zmienia się wraz ze zmianą odległości międzyatomowych i w związku z tym stosunek  $\bar{\epsilon}/t_1$  będzie zależny od parametru  $\tau$ , a tym samym od odległości międzyatomowych. Wyjątek stanowi łańcuch, dla którego, ze względu na specyficzną postać związku dyspersyjnego, dostajemy podobnie jak w przybliżeniu ciasnego wiązania,  $\bar{\epsilon} = 4t_1/\pi$  niezależnie od wartości parametru  $\tau$ . Zależności stosunku  $\bar{\epsilon}/t_1$  od stosunku  $-t_2/t_1$  (parametru  $\tau$ ) oraz stosunku  $-t_2/t_1$  od odległości atomowych przedstawia Rysunek 7.2. Zakres zmian parametru  $\tau$  na głównych wykresach Rysunku 7.2 obejmuje wartości parametru jakie otrzymano podczas optyma-

lizacji jednoczątkowej funkcji falowej dla analizowanych odległości międzyatomowych (zob. wklejki Rysunku 7.2). Zauważmy, że dla wszystkich struktur, poza strukturą BCC, parametr  $\tau$  jest ujemny w całym zakresie zmian odległości międzyatomowych. Oznacza to, że całka przeskoku do drugich sąsiadów  $t_2 = t_{i,i+2}$  jest dodatnia (w przeciwieństwie do całki przeskoku do najbliższych sąsiadów, która jest zawsze ujemna). Wyjątek stanowi tu sieć typu BCC, dla której całka przeskoku  $t_2$  zmienia znak z dodatniego na ujemny dla odległości między najbliższymi sąsiadami równej  $\sim 3,92 a_0$ .

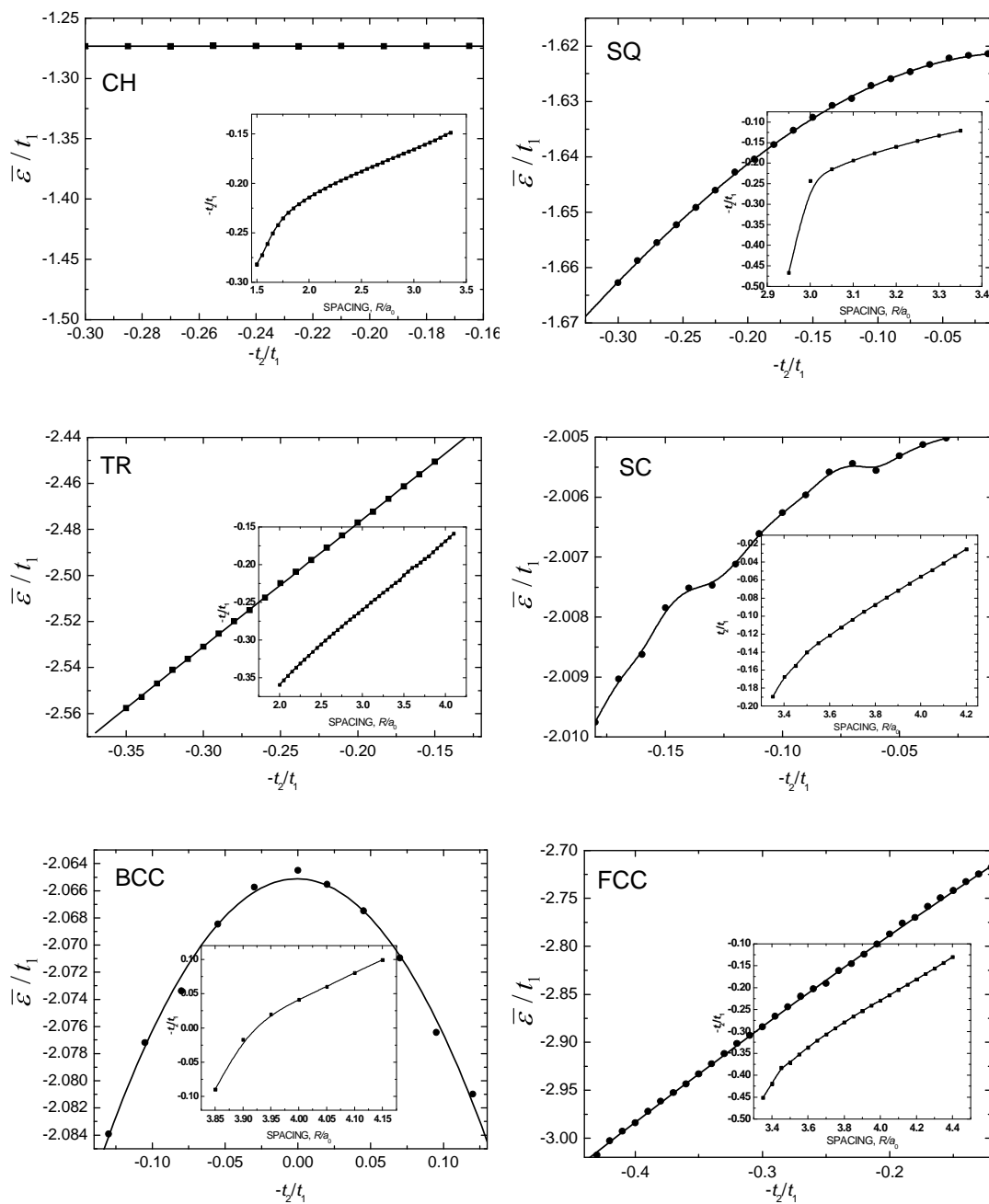
W przybliżeniu ciasnego wiązania, gęstość stanów wszystkich rozważanych struktur, poza siecią trójkątną i kubiczną powierzchniowo centrowaną są symetryczne względem zerowej energii. Z tego powodu, energia Fermiego dla pasma wypełnionego do połowy, jest równa zero. Dla sieci trójkątnej i sieci kubicznej FCC  $E_F/t = const$ . Możliwość przeskoku elektronów do drugich sąsiadów łamie symetrię gęstości stanów, ponadto gęstość stanów ewoluuje ze zmianą odległości międzyatomowych wskutek zmiany parametru  $\tau \equiv -t_2/t_1$ . W konsekwencji stosunek  $E_F/t_1$  zmienia się ze zmianą odległości międzyatomowych. Zależność  $E_F/t_1$  od parametru  $\tau$  oraz energii Fermiego od  $R$  przedstawiono na Rysunku 7.3.

Tabela 7.1 Związki dyspersyjne analizowanych struktur w modelu dopuszczającym skoki do drugich sąsiadów ( $R = 1$ ,  $\tau \equiv t_2/t_1$ ).

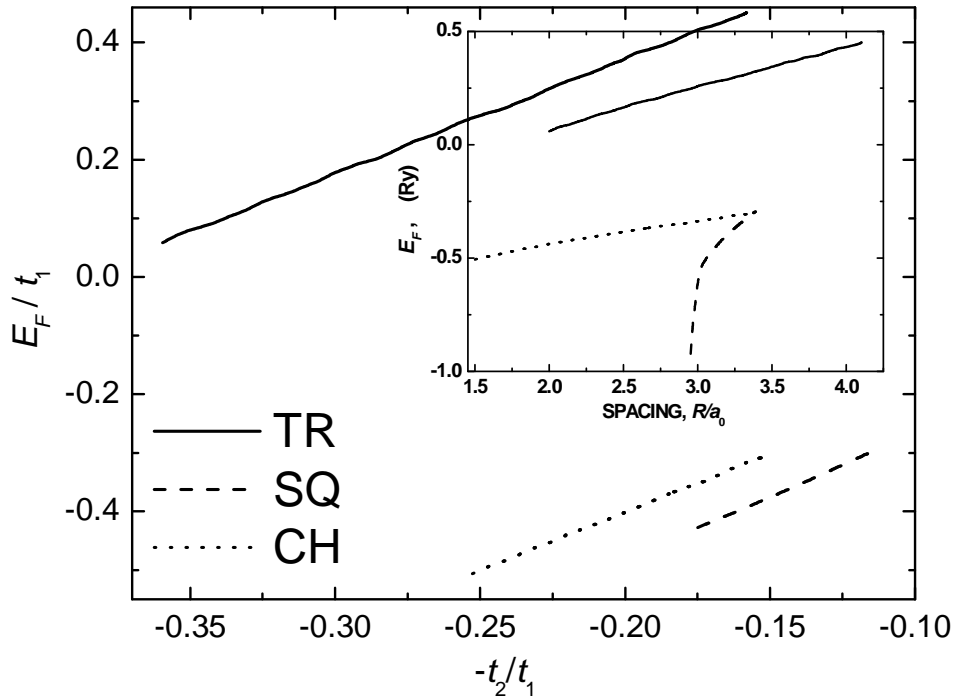
Typ sieci	$\epsilon(\mathbf{k})$
CH	$-2t_1(\cos(k_x) + \tau \cos(2k_x))$
SQ	$-2t_1(\cos k_x + \cos k_y + 2\tau \cos k_x \cos k_y)$
TR	$-2t_1(\cos k_x + 2\cos(k_x/2)\cos(\sqrt{3}k_y/2) + \tau(2\cos(3k_x/2)\cos(\sqrt{3}k_y/2) + \cos(\sqrt{3}k_y)))$
SC	$-2t_1(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z + 2\tau(\cos k_y \cos k_z + \cos k_x(\cos k_y + \cos k_z)))$
BCC	$-2t_1(4\cos(k_x/2)\cos(k_y/2)\cos(k_z/2) + \tau(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z))$
FCC	$-2t_1(\cos(k_x/2)\cos(k_y/2) + \cos(k_x/2)\cos(k_z/2) + \cos(k_y/2)\cos(k_z/2) + \tau(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z))$



Rys. 7.1. Ewolucja gęstości stanów analizowanych struktur ze wzrostem odległości międzyatomowych.  $\tau \equiv -t_2/t_1$ .



Rys. 7.2. Średnia energia kinetyczna nieskorelowanych elektronów w funkcji stosunku  $-t_2/t_1$  oraz (we wklejkach) zależność stosunku  $-t_2/t_1$  od odległości międzyatomowych.



Rys. 7.3. Energia Fermiego w funkcji stosunku  $-t_2/t_1$  oraz (we wklejce) w funkcji odległości międzyatomowej  $R$ .

## 7.2. Łańcuch i modele dwuwymiarowe

Poniżej podajemy wyrażenia na parametry  $\varepsilon_a$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  kolejno dla:  
łańcucha (CH)

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 4\beta\gamma T_1 + 4\beta\delta T_2 - 4\gamma\delta(T_1 + T_3) + 2\gamma^2(T_0 + T_2) + 2\delta^2(T_0 + T_4),$$

$$\begin{aligned} -t_1 &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + T_2) + 2\beta\delta(T_1 + T_3) \\ &\quad - 2\gamma\delta(T_0 + 2T_2 + T_4) + \gamma^2(3T_1 + T_3) + \delta^2(2T_1 + T_3 + T_5), \end{aligned} \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} t_2 &= \beta^2 T_2 - 2\beta\gamma(T_1 + T_3) + 2\beta\delta(T_0 + T_4) - 2\gamma\delta(2T_1 + T_3 + T_5) \\ &\quad + \gamma^2(T_0 + 2T_2 + T_4) + \delta^2(3T_2 + T_6), \end{aligned}$$

sieci kwadratowej (SQ)

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= \beta^2 T_0 - 8\beta\gamma T_1 + 8\beta\delta T_2 - 16\gamma\delta(T_1 + T_4) \\ &\quad + 4\gamma^2(T_0 + 2T_2 + T_3) + 4\delta^2(T_0 + 2T_3 + T_5), \\ -t_1 &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + 2T_2 + T_3) + 4\beta\delta(T_1 + T_4) - 4\gamma\delta(T_0 + 3T_2 + 2T_3 + T_5 + T_7) \\ &\quad + \gamma^2(9T_1 + 6T_4 + T_6) + 2\delta^2(3T_1 + 3T_4 + T_6 + T_8),\end{aligned}\tag{7.5}$$

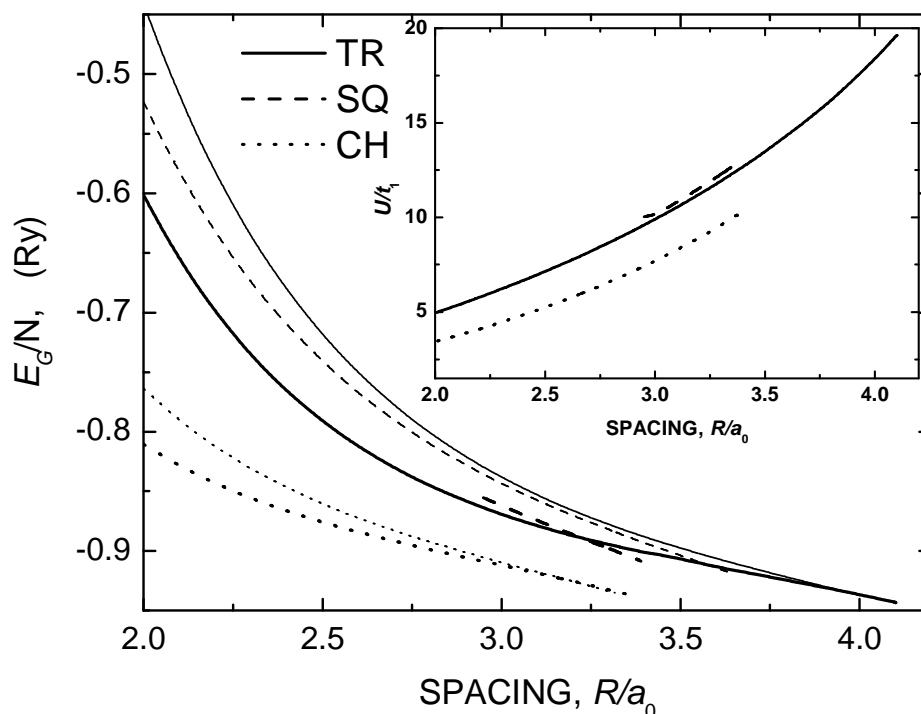
$$\begin{aligned}t_2 &= \beta^2 T_2 - 4\beta\gamma(T_1 + T_4) + 2\beta\delta(T_0 + 2T_3 + T_5) - 4\gamma\delta(3T_1 + 3T_4 + T_6 + T_8) \\ &\quad + 2\gamma^2(T_0 + 3T_2 + 2T_3 + T_5 + T_7) + \delta^2(9T_2 + 6T_7 + T_{11})\end{aligned}$$

oraz sieci trójkątnej (TR)

$$\begin{aligned}\varepsilon_a &= \beta^2 T_0 - 12\beta\gamma T_1 + 12\beta\delta T_2 - 24\gamma\delta(T_1 + T_3 + T_4) \\ &\quad + 6\gamma^2(T_0 + 2T_1 + 2T_2 + T_3) + 6\delta^2(T_0 + 2T_2 + 2T_5 + T_6), \\ -t_1 &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + 2T_1 + 2T_2 + T_3) + 4\beta\delta(T_1 + T_3 + T_4) \\ &\quad - 2\gamma\delta(2T_0 + 6T_1 + 10T_2 + 4T_3 + 6T_4 + 4T_5 + 2T_6 + 2T_7) \\ &\quad + \gamma^2(2T_0 + 15T_1 + 6T_2 + 6T_3 + 6T_4 + T_5) + 2\delta^2(5T_1 + 3T_3 + 5T_4 + 3T_7 + T_8 + T_9),\end{aligned}\tag{7.6}$$

$$\begin{aligned}t_2 &= \beta^2 T_2 + 2\gamma^2(T_0 + 3T_1 + 5T_2 + 2T_3 + 3T_4 + 2T_5 + T_6 + T_7) \\ &\quad + \delta^2(2T_0 + 15T_2 + 6T_5 + 6T_6 + 6T_{10} + T_{12}) - 4\beta\gamma(T_1 + T_3 + T_4) \\ &\quad + 2\beta\delta(T_0 + 2T_2 + 2T_5 + T_6) - 4\gamma\delta(5T_1 + 3T_3 + 5T_4 + 3T_7 + T_8 + T_9).\end{aligned}$$

Na Rysunku 7.4 przedstawiono energię stanu podstawowego sieci CH, SQ i TR w modelu uwzględniającym przeskoków elektronów do drugich sąsiadów. Dla porównania rysunek zawiera również energie stanu podstawowego w przybliżeniu ciasnego wiązania (cieńsze linie). Zauważmy, że możliwość skoków do drugich sąsiadów obniżyła energię stanu podstawowego wszystkich trzech rozważanych struktur, zwłaszcza dla mniejszych odległości międzyatomowych. We wklejce Rysunku 7.4 pokazano, jak poprzednio, zależność stosunku  $U/t_1$  od  $R$ .



Rys. 7.4. Energia stanu podstawowego w funkcji odległości między atomami w przybliżeniu ciasnego wiązania (cieńsze linie) oraz w modelu uwzględniającym skoki do drugich sąsiadów (grubsze linie). Wklejka przedstawia zależność  $U/t_1$  od  $R$ .

Dla sieci kwadratowej zoptymalizowanie jednocząstkowej funkcji falowej okazało się możliwe dopiero przy odległości między atomami  $R \approx 2,95 a_0$ . Krytyczna wartość odległości międzyatomowych dla sieci kwadratowej zmniejszyła się do wartości  $3,391 a_0$  (w przybliżeniu ciasnego wiązania  $R_c \approx 3,648 a_0$ ). Dla pozostałych struktur tzn. łańcucha i sieci trójkątnej krytyczna wartość  $R_c$  wzrosła odpowiednio do  $3,381 a_0$  dla łańcucha oraz  $4,101 a_0$  dla sieci trójkątnej (w przybliżeniu ciasnego wiązania odpowiednio  $R_c \approx 3,318 a_0$  oraz  $R_c \approx 3,984 a_0$ ).

W Tabeli 7.2 zebrano wartości parametrów modelu dla wybranych odległości międzyatomowych.

Rysunek 7.5 prezentuje zależności prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń od odległości międzyatomowych (oraz od stosunku  $U/t_1$ ). Jak widać z rysunku, prawdopodobieństwo wystąpienia podwójnych obsadzeń dla łańcucha i sieci kwadratowej są dla tych samych  $R$  prawie identyczne.

Aby umożliwić pełne porównanie wyników otrzymanych w przybliżeniu ciasnego wiązania z modelem dopuszczającym skoki elektronów do drugich sąsiadów, na kolej-

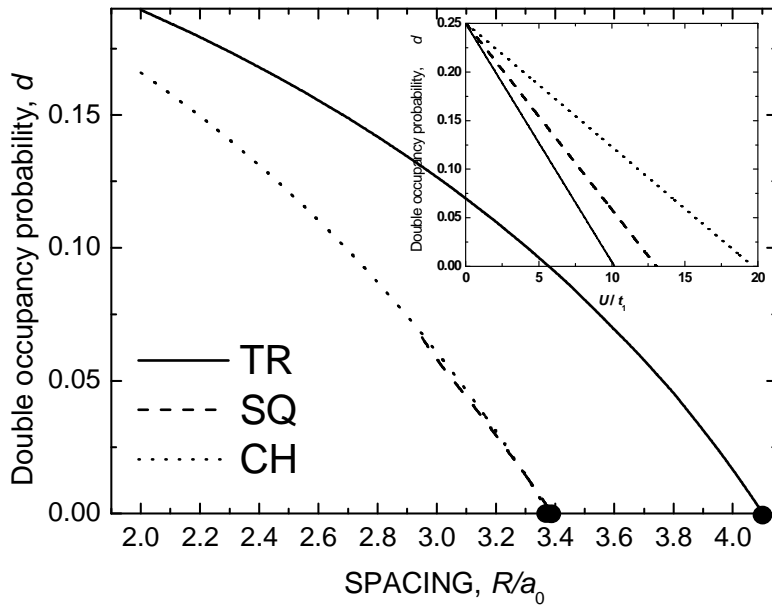


nych Rysunkach 7.6, 7.7 i 7.8, przedstawiamy wykresy zależności analogicznych do prezentowanych w rozdziale 6.3 na Rysunkach 6.20, 6.21 i 6.22 odpowiednio. Są to: na Rysunku 7.6 – zależność  $E_G / Nt_1$  w funkcji  $U / t_1$ , na Rysunku 7.7 – energia pasmowa i kulombowska w funkcji  $R$  oraz na Rysunku 7.8 – zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$ .

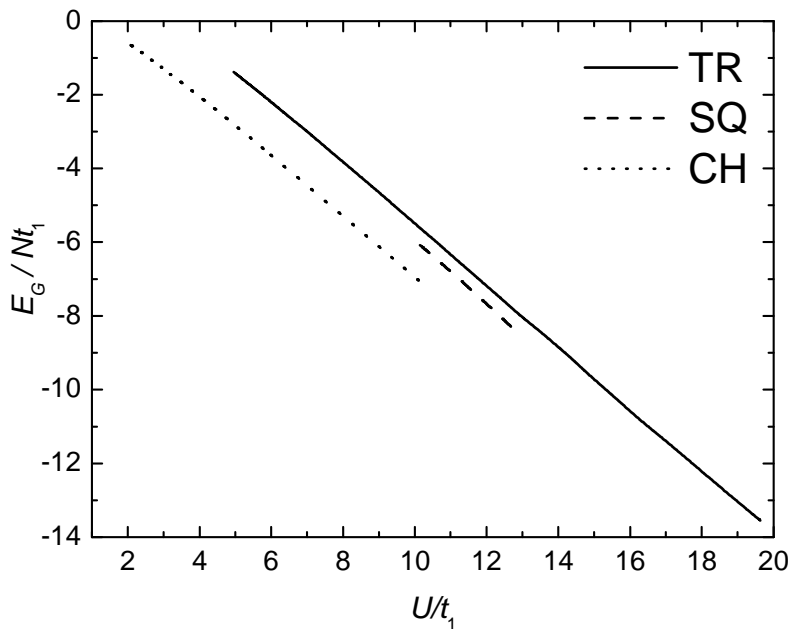
Tabela 7.2. Wybrane parametry hamiltonianu Hubbarda dla sieci CH, SQ i TR.

$R/a_0$	CH	SQ	TR	CH	SQ	TR	CH	SQ	TR
	$\varepsilon_a^{eff} (Ry)$			$-t_1 (Ry)$			$t_2 (Ry)$		
2,0	-0,530		0,039	-0,501		-0,435	0,110		0,156
2,5	-0,790		-0,521	-0,288		-0,254	0,055		0,078
3,0	-0,899	-0,839	-0,766	-0,181	-0,142	-0,161	0,030	0,035	0,042
3,5	-0,939 <sup>a</sup>	-0,850 <sup>b</sup>	-0,879	-0,132 <sup>a</sup>	-0,106 <sup>b</sup>	-0,108	0,020 <sup>a</sup>	0,012 <sup>b</sup>	0,023
4,0			-0,936			-0,075			0,013
4,101			-0,943			-0,070			0,011
$R/a_0$	$U (Ry)$			$K (Ry)$			$E_G (Ry)$		
2,0	1,718		2,155	0,908		0,958	-0,810		-0,601
2,5	1,514		1,814	0,747		0,774	-0,876		-0,791
3,0	1,392	1,439	1,593	0,637	0,643	0,651	-0,912	-0,862	-0,869
3,5	1,346 <sup>a</sup>	1,376 <sup>b</sup>	1,453	0,574 <sup>a</sup>	0,577 <sup>b</sup>	0,562	-0,939 <sup>a</sup>	-0,909 <sup>b</sup>	-0,907
4,0			1,373			0,495			-0,937
4,101			1,367			0,484			-0,943
$R/a_0$	$\beta$			$\gamma$			$\delta$		
2,0	1,287		1,347	0,379		0,203	0,084		0,058
2,5	1,166		1,223	0,269		0,157	0,056		0,042
3,0	1,093	1,200	1,144	0,191	0,196	0,123	0,035	0,008	0,030
3,5	1,054 <sup>a</sup>	1,113 <sup>b</sup>	1,085	0,141 <sup>a</sup>	0,143 <sup>b</sup>	0,094	0,022 <sup>a</sup>	0,005 <sup>b</sup>	0,019
4,0			1,045			0,067			0,011
4,101			1,037			0,062			0,009
$R/a_0$	$\alpha a_0$			$S$			$d$		
2,0	1,176		1,382	0,495		0,396	0,166		0,190
2,5	1,091		1,237	0,404		0,325	0,121		0,162
3,0	1,043	1,003	1,138	0,318	0,343	0,265	0,061	0,058	0,127
3,5	1,032 <sup>a</sup>	1,007 <sup>b</sup>	1,079	0,252 <sup>a</sup>	0,265 <sup>b</sup>	0,206	0,000 <sup>a</sup>	0,000 <sup>b</sup>	0,080
4,0			1,052			0,149			0,017
4,101			1,054			0,136			0,000

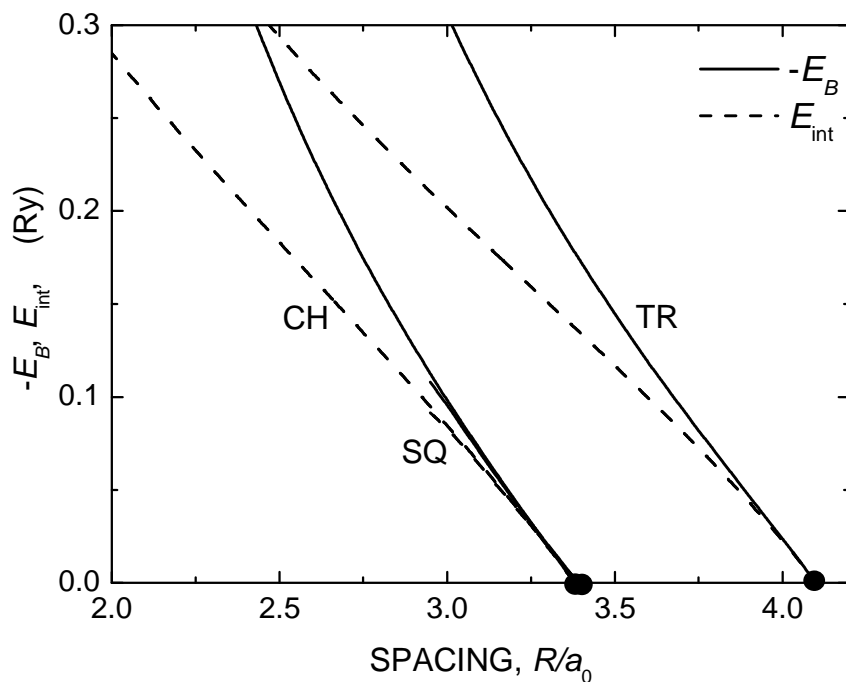
<sup>a</sup> dla  $R = 3,381 a_0$ , <sup>b</sup> dla  $R = 3,648 a_0$ .



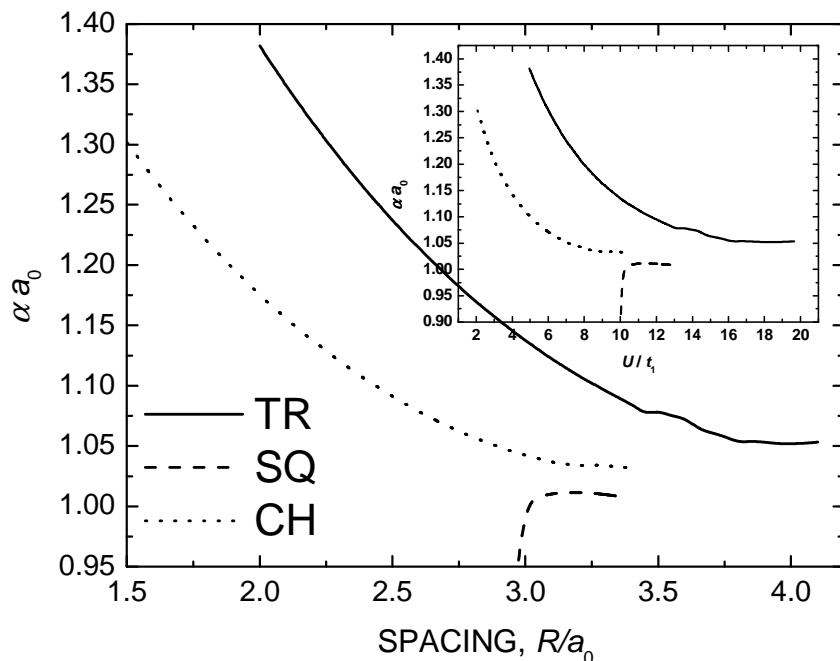
Rys. 7.5. Prawdopodobieństwo podwójnych obsadzeń  $d = \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  w funkcji odległości między najbliższymi sąsiadami dla trzech typów sieci płaskich, w modelu z  $t_2 \neq 0$ . We wklejce zależność  $d$  od  $U/t_1$ . Kropki na osi odciętych oznaczają punkty przejścia metal-izolator.



Rys. 7.6. Energia stanu podstawowego  $E_G/Nt$  w funkcji  $U/t$  dla trzech typów sieci płaskich, w modelu z  $t_2 \neq 0$ .



Rys. 7.7. Energia pasmowa  $-E_B$  i energia oddziaływania kulombowskiego  $E_{int}$  w funkcji  $R$ , dla trzech typów sieci: łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ) i sieci trójkątnej (TR), w modelu z  $t_2 \neq 0$ .



Rys. 7.8. Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$  oraz od  $U/t$  (zakres zmian  $U/t$  we wklejce odpowiada zakresowi zmian  $R$  z wykresu głównego) dla trzech typów sieci płaskich, w modelu z  $t_2 \neq 0$ .

### 7.3. Sieci kubiczne

Wyrażenia na parametry  $\varepsilon_a$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  dla sieci kubicznych są następujące:  
dla sieci SC

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 12\beta\gamma T_1 + 24\beta\delta T_2 - 48\gamma\delta(T_1 + T_3 + T_5) + \\ 6\gamma^2(T_0 + 4T_2 + T_4) + 2\delta^2(11T_0 + 32T_2 + 12T_4 + 16T_6 + T_7),$$

$$t_1 = \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + 4T_2 + T_4) + 2\beta\delta(4T_1 + 4T_3 + 4T_5) \\ - 8\gamma\delta(T_0 + 8T_2 + 2T_4 + 5T_6 + T_7 + T_9) \\ + \gamma^2(15T_1 + 8T_3 + 12T_5 + T_8) + \delta^2(52T_1 + 24T_3 + 45T_5 + 14T_8 + 8T_{10} + T_{12}), \quad (7.7)$$

$$t_2 = \beta^2 T_2 - 4\beta\gamma(T_1 + T_3 + T_5) + 2\beta\delta(T_0 + 4T_2 + 2T_4 + 4T_6 + T_7) \\ - 4\gamma\delta(8T_1 + 6T_3 + 13T_5 + 6T_8 + 2T_{10} + T_{12}) \\ + 2\gamma^2(T_0 + 29T_2 + 8T_4 + 12T_6 + 4T_7 + 11T_9 + 4T_{13}) \\ + 2\delta^2(4T_0 + 29T_2 + 8T_4 + 12T_6 + 4T_7 + 11T_9 + 4T_{13}),$$

dla sieci BCC

$$\varepsilon_a = \beta^2 T_0 - 16\beta\gamma T_1 + 12\beta\delta T_2 - 48\gamma\delta(T_1 + T_4) + \\ 8\gamma^2(T_0 + 3T_2 + 3T_3 + T_5) + 6\delta^2(T_0 + 4T_3 + T_6),$$

$$t_1 = \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + 3T_2 + 3T_3 + T_5) + 6\beta\delta(T_1 + T_4) \\ - 6\gamma\delta(T_0 + 4T_2 + 5T_3 + 2T_5 + T_6 + 2T_8 + T_9) \\ + \gamma^2(27T_1 + 27T_4 + 9T_7 + T_{10}) + 3\delta^2(4T_1 + 5T_4 + 2T_7 + T_{10}), \quad (7.8)$$

$$t_2 = \beta^2 T_2 - 8\beta\gamma(T_1 + T_4) + 2\beta\delta(T_0 + 4T_3 + T_6) \\ - 8\gamma\delta(4T_1 + 5T_4 + 2T_7 + T_{10}) + \\ 4\gamma^2(T_0 + 4T_2 + 5T_3 + 2T_5 + T_6 + 2T_8 + T_9) + \delta^2(15T_2 + 8T_5 + 12T_8 + T_{13}),$$

dla sieci FCC:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_a &= \beta^2 T_0 - 24\beta\gamma T_1 + 12\beta\delta T_2 - 48\gamma\delta(T_1 + T_3 + T_5) + \\
&\quad 12\gamma^2(T_0 + 4T_1 + 2T_2 + 4T_3 + T_4) + 6\delta^2(T_0 + 4T_4 + T_8), \\
t_1 &= \beta^2 T_1 - 2\beta\gamma(T_0 + 4T_1 + 2T_2 + 4T_3 + T_4) + 4\beta\delta(T_1 + 4T_3 + T_5) - \\
&\quad 16\gamma\delta(T_0 + 6T_1 + 4T_2 + 8T_3 + 4T_4 + 4T_5 + T_6 + 4T_7 + T_8 + 2T_9 + T_{10}) + \\
&\quad \gamma^2(4T_0 + 45T_1 + 12T_2 + 36T_3 + 12T_4 + 18T_5 + 4T_6 + 12T_7 + T_9) + \\
&\quad 2\delta^2(4T_1 + 4T_3 + 3T_5 + 4T_7 + 2T_9 + T_{13}), \\
t_2 &= \beta^2 T_2 - 8\beta\gamma(T_1 + T_3 + T_5) + 2\beta\delta(T_0 + 4T_4 + T_8) - \\
&\quad 8\gamma\delta(4T_1 + 4T_3 + 3T_5 + 4T_7 + 2T_9 + T_{13}) + \\
&\quad 4\gamma^2(T_0 + 6T_1 + 4T_2 + 8T_3 + 4T_4 + 4T_5 + T_6 + 4T_7 + T_8 + 2T_9) + \\
&\quad \delta^2(15T_2 + 8T_6 + 12T_{10} + T_{17}).
\end{aligned} \tag{7.9}$$

W Tabeli 7.3 zebrano wartości parametrów modelu dla sieci kubicznych dla kilku wybranych odległości międzyatomowych. Jak wskazywano wcześniej dla wszystkich rozważanych struktur, zarówno płaskich jak i przestrzennych oprócz struktury BCC, całka przeskoku do drugiego sąsiada  $t_2$  jest dodatnia. Dla struktury BCC całka ta jest dodatnia do odległości między najbliższymi sąsiadami równej  $\sim 3,92 a_0$ , po czym zmienia znak na ujemny. Struktura BCC wyróżnia się również znakiem parametru  $\delta$  jedno-cząstkowych funkcji falowych, który, w odróżnieniu od pozostałych struktur, jest ujemny w całym rozważanym zakresie parametru  $R$ .

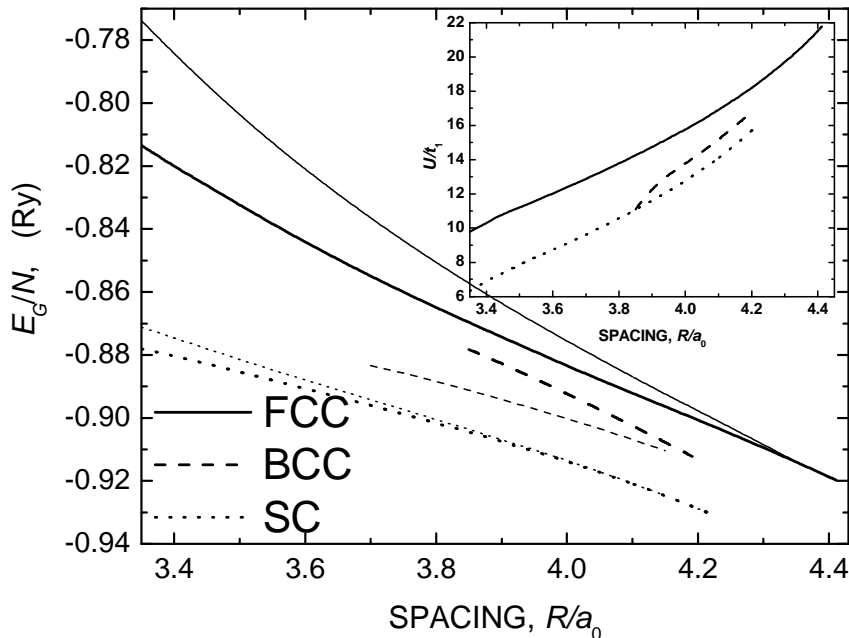
Dla wszystkich rozważanych struktur (płaskich i przestrzennych), poza strukturą BCC, energia stanu podstawowego obniżyła się w porównaniu z energią otrzymaną w przybliżeniu ciasnego wiązania (zob. Rys. 7.9, porównaj też Rysunki 6.19, 6.25 i 7.4).

Krytyczne wartości odległości między najbliższymi sąsiadami dla sieci kubicznych wyniosły odpowiednio:  $4,216 a_0$  – dla sieci SC,  $4,192 a_0$  – dla sieci BCC i  $4,412 a_0$  – dla sieci FCC (zob. Rys. 7.10, porównaj też Rysunki 6.20, 6.26 i 7.5), a zatem dla sieci BCC, podobnie jak dla sieci kwadratowej krytyczna wartość  $R$  nieznacznie zmalała, a dla pozostałych struktur wartości  $R_c$  nieznacznie wzrosły. Ponadto zauważ-

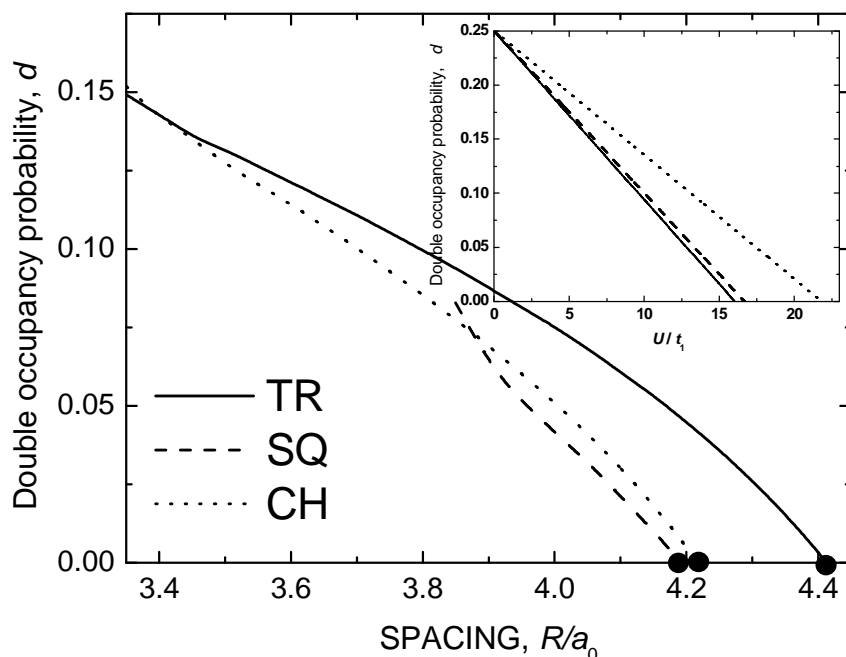
my, że krytyczna odległość między najbliższymi sąsiadami dla sieci BCC jest teraz mniejsza niż dla sieci SC (w przybliżeniu ciasnego wiązania było odwrotnie).

Tabela 7.3. Wybrane parametry hamiltonianu Hubbarda dla sieci kubicznych.

$R/a_0$	SC	BCC	FCC	SC	BCC	FCC	SC	BCC	FCC
	$\varepsilon_a^{eff} (Ry)$			$-t_1 (Ry)$			$t_2 (Ry)$		
3,5	-0,789		-0,719	-0,185		-0,139	0,026		0,052
4,0	-0,905	-0,886	-0,860	-0,111	-0,105	-0,093	0,006	-0,004	0,021
$(R/a_0)_c$	-0,930	-0,912	-0,920	-0,089	-0,087	-0,066	0,002	-0,010	0,008
$R/a_0$	$U (Ry)$			$K (Ry)$			$E_G (Ry)$		
3,5	1,460		1,552	0,566		0,565	-0,885		-0,832
4,0	1,413	1,452	1,465	0,498	0,498	0,497	-0,914	-0,892	-0,883
$(R/a_0)_c$	1,419	1,452	1,444	0,474	0,476	0,452	-0,930	-0,912	-0,920
$R/a_0$	$\beta$			$\gamma$			$\delta$		
3,5	1,104		1,111	0,110		0,071	0,002		0,011
4,0	1,041	1,045	1,054	0,068	0,055	0,050	0,000	-0,017	0,006
$(R/a_0)_c$	1,024	1,028	1,023	0,051	0,044	0,033	0,000	-0,014	0,003
$R/a_0$	$\alpha a_0$			$S$			$d$		
3,5	1,066		1,123	0,213		0,184	0,127		0,132
4,0	1,084	1,108	1,109	0,135	0,125	0,124	0,051	0,042	0,075
$(R/a_0)_c$	1,108	1,125	1,125	0,102	0,098	0,079	0,000	0,000	0,000



Rys. 7.9. Energia stanu podstawowego w funkcji odległości między atomami w przybliżeniu ciasnego wiązania (cieńsze linie) oraz w modelu uwzględniającym przeskoki do drugich sąsiadów (grubsze linie) dla sieci kubicznych, w modelu z  $t_2 \neq 0$ . Wklejka przedstawia zależność  $U/t_1$  od  $R$ .

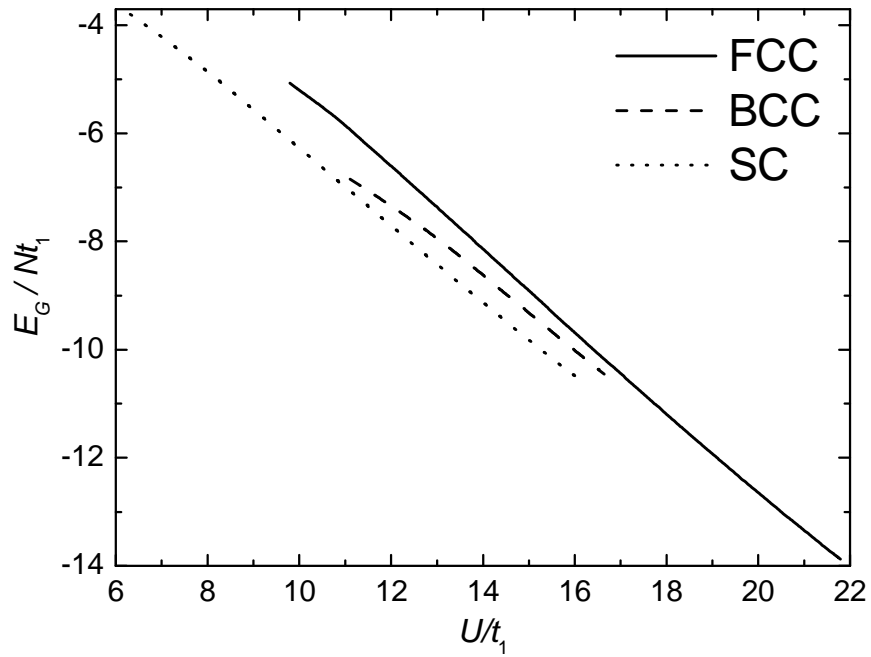


Rys. 7.10. Prawdopodobieństwo podwójnych obsadzeń  $d = \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  w funkcji odległości między najbliższymi sąsiadami dla sieci kubicznych, w modelu z  $t_2 \neq 0$ . We wklejce zależność  $d$  od  $U/t_1$ .

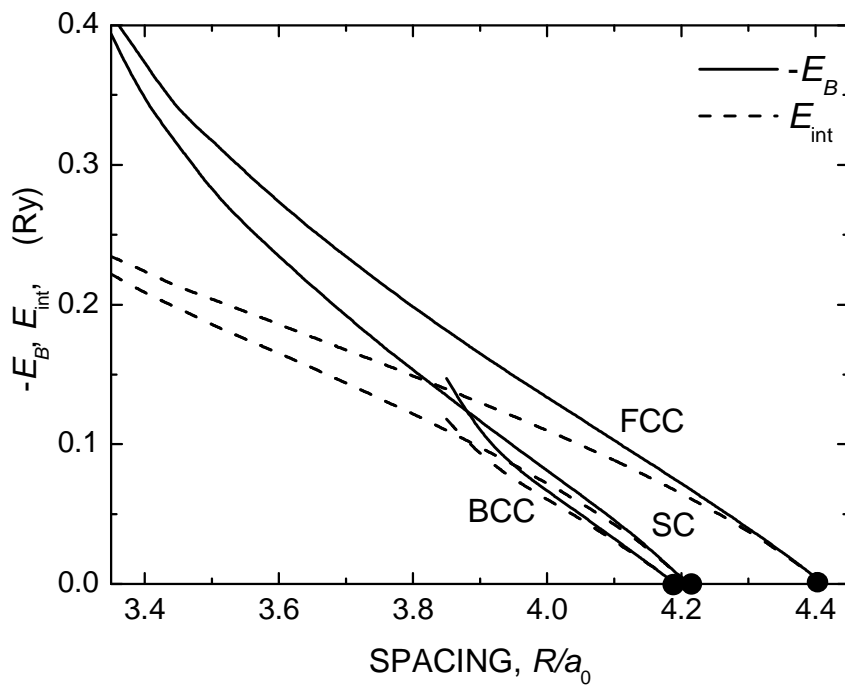
Zależność  $E_G/Nt_1$  w funkcji  $U/t_1$  dla sieci kubicznych, zwłaszcza dla sieci FCC, wykazuje pewne odstępstwo od obserwowanej w poprzednich przypadkach liniowości, ale tylko w początkowym fragmencie wykresu, czyli dla mniejszych wartości  $U/t_1$  (zob. Rysunek 7.11, porównaj też Rysunki 6.21, 6.28 i 7.6).

Na Rysunku 7.12 prezentujemy zależność energii pasmowej  $E_B$  i energii oddziaływania kulombowskiego  $E_{\text{int}}$  od odległości między najbliższymi sąsiadami. Kształt tych zależności w pobliżu punktu przejścia fazowego, podobnie jak we wszystkich poprzednich przypadkach (porównaj Rysunki 6.22, 6.29 i 7.7), potwierdza fakt pokazany w Dodatku C, że w przybliżeniu GA, graniczna wartość stosunku  $-E_B/E_{\text{int}} = 1$ .

Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od odległości między najbliższymi sąsiadami jaką pokazuje Rysunek 7.13 jest najbardziej złożona ze wszystkich prezentowanych poprzednio (porównaj Rysunki 6.23, 6.30, 7.8).

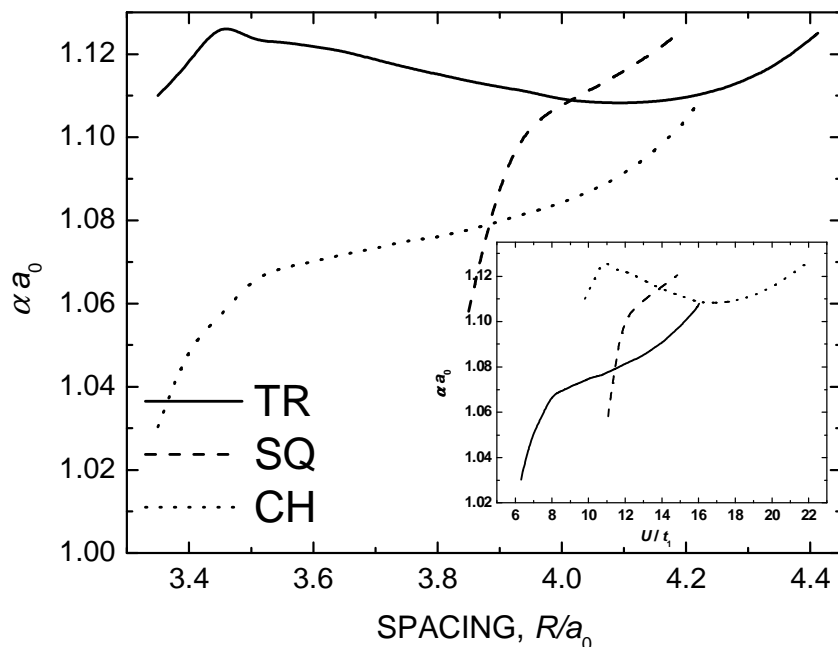


Rys. 7.11. Energia stanu podstawowego  $E_G/Nt$  w funkcji  $U/t$  dla sieci kubicznych, w modelu z  $t_2 \neq 0$ .



Rys. 7.12. Energia pasmowa  $E_B$  i energia oddziaływania kulombowskiego  $E_{\text{int}}$  w funkcji  $R$ , dla trzech typów sieci kubicznych, w modelu z  $t_2 \neq 0$ .





Rys. 7.13. Zależność parametru wariacyjnego  $\alpha$  od  $R$  oraz od  $U/t$  (zakres zmian  $U/t$  we wkładce odpowiada zakresowi zmian  $R$  z wykresu głównego) dla sieci kubicznych, w modelu z  $t_2 \neq 0$ .

W Tabeli 7.4 zebrano parametry modelu dopuszczającego przeskoków do drugich sąsiadów oraz energię stanu podstawowego wszystkich rozważanych struktur, w punkcie przejścia metal-izolator. Porównując wartości tych parametrów z wartościami parametrów otrzymanych w przybliżeniu ciasnego wiązania, zaprezentowanych w Tabeli 6.11 zauważamy, że różnice są niewielkie zwłaszcza dla parametrów energetycznych  $t$  ( $t_1$ ) i  $U$  oraz energii stanu podstawowego.

Tabela 7.4. Wybrane parametry modelu z możliwością przeskoków do drugich sąsiadów i energie w punkcie przejścia metal-izolator dla wszystkich analizowanych struktur (energie w Ry).

	$\alpha/a_0$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$S$	$R_c$	$E_G$	$-t_1$	$t_2$	$U$	$K_1$
CH	1,032	1,054	0,141	0,022	0,252	3,381	-0,939	-0,132	0,020	1,346	0,575
SQ	1,007	1,113	0,143	0,005	0,265	3,391	-0,909	-0,106	0,012	1,376	0,577
TR	1,054	1,037	0,062	0,009	0,136	4,101	-0,943	-0,070	0,011	1,367	0,484
SC	1,108	1,024	0,051	0,000	0,102	4,216	-0,930	-0,089	0,002	1,419	0,474
BCC	1,125	1,028	0,044	-0,014	0,098	4,192	-0,912	-0,087	-0,010	1,452	0,476
FCC	1,125	1,023	0,033	0,003	0,079	4,412	-0,920	-0,066	0,008	1,444	0,452

Podsumowując ten rozdział, możemy stwierdzić, że własności układów dla  $t_2 \neq 0$  komplikują się i poszczególne zależności nie mają już tak systematycznego przebiegu w funkcji  $R$ , jak to miało miejsce w przybliżeniu ciasnego wiązania. Wynikać to może ze złamania symetrii cząstka-dziura w przypadku  $t_2 \neq 0$  dla wszystkich badanych struktur.

## 8. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie zastosowaliśmy metodę jednocząstkowych, zoptymalizowanych funkcji falowych do opisu układu silnie skorelowanych elektronów, z pojedynczym pasmem typu  $s$ , wypełnionym do połowy, w sieciach nieskończonych o strukturach łańcucha (CH), sieci kwadratowej (SQ), sieci trójkątnej (TR) i trzech typach sieci kubicznych: prostej (SC), przestrzennie centrowanej (BCC) i powierzchniowo centrowanej (FCC). Do opisu układów użyto modelu Hubbarda w przybliżeniu ciasnego wiązania oraz w modelu rozszerzonym, dopuszczającym skoki elektronów do drugich sąsiadów. W przypadku łańcucha Hubbarda w przybliżeniu ciasnego wiązania wykorzystano ścisłą diagonalizację Lieb-Wu (LW), a także dwa typy rozwiązań przybliżonych – ansatz Gutzwillera (GA) oraz przybliżenie pełne, funkcji Gutzwillera (GWF). We wszystkich pozostałych przypadkach rozważania ograniczono do przybliżenia GA. Próbną, jednocząstkową funkcję falową konstruowano w postaci odpowiednich kombinacji funkcji podobnych do orbitali Slatera  $1-s$  przybliżanych kombinacjami gaussianów z bazy STO-3G (dla łańcucha dodatkowo z bazy STO-7G). Parametrem wariacyjnym, względem którego optymalizowano jednocząstkowe funkcje falowe, w celu osiągnięcia minimum energii stanu podstawowego, był rozmiar orbitali. Ewolucję własności elektronowych analizowano w funkcji odległości międzyatomowych.

W ten sposób, niniejsza rozprawa rozszerza zakres zastosowania metody EDABI [17-23] do układów nieskończonych z wykorzystaniem przybliżenia Gutzwillera (tylko w przypadku łańcucha Hubbarda optymalizacja bazy funkcji Wanniera jest oparta o ścisłe rozwiązanie hamiltonianu wielocząstkowego co jest równoważne oryginalnej metodzie EDABI z prac [17-23]). Jest to pierwszy oryginalny wynik tej rozprawy.

Dużą zaletą zastosowanej metody jest możliwość wyznaczenia bezwzględnych wartości parametrów  $U$ ,  $t$  (czy  $U$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  w modelu z przeskokami do drugich sąsiadów), podczas gdy dla większości metod analiza układów sprowadza się do rozważania ich własności w funkcji parametru względnego  $U/t$  dla stanu skorelowanego. Ponadto, zastosowana metoda, pozwoliła na przeanalizowanie wartości tych parametrów w funkcji odległości międzyatomowych. Energia stanu podstawowego przypadająca na atom, została w sposób naturalny uzupełniona o wyraz opisujący wkłady do energii pochodzące

od energii atomowej, energii oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami na różnych węzłach (liczoną kwantowo) oraz energię oddziaływania kulombowskiego pomiędzy jonami (liczoną klasycznie). Wyraz ten nazwano efektywną energią atomową. W większości metod wyraz tego typu stanowi jedynie punkt odniesienia na skali energii i zwykle jest pomijany. Tutaj jednak odgrywa on istotną rolę, gdyż jego wartość silnie zależy od odległości międzyatomowych. Dzięki obecności tego wyrazu energia stanu podstawowego łańcucha Hubbarda (w przeliczeniu na jeden węzeł) osiąga, dla dużych odległości międzyatomowych, energię stanu podstawowego atomu wodoru (w rozwiązaniach LW i GWF). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że granicę atomową dla łańcucha osiągamy praktycznie przy odległościach międzyatomowych  $R \geq 5,5a_0$ . Określenie parametrów mikroskopowych i granicy atomowej łańcucha to drugi oryginalny wynik tej rozprawy.

W przybliżeniu GA, prawdopodobieństwo wystąpienia podwójnych obsadzeń osiąga wartość zerową dla skończonej wartości stosunku parametrów  $U/t$ . Jest to równoznaczne z *przejściem fazowym metal-izolator*, opisanym przez Brinkmana i Rice'a. Dzięki zastosowanej metodzie mogliśmy wyznaczyć wartości odległości międzyatomowych poszczególnych struktur, dla których osiągana jest krytyczna wartość tego stosunku, czyli wyznaczyć krytyczne wartości odległości międzyatomowych, powyżej których układ przestaje być metalem. W przybliżeniu ciasnego wiązania, te krytyczne wartości odległości międzyatomowych rosną wraz ze stopniem złożoności struktury krystalograficznej. Zależność ta jest prawie liniową funkcją liczby najbliższych sąsiadów dla struktur płaskich (CH, SQ, TR), jednak sieci kubiczne nie wykazują już takiej prawidłowości. Po pierwsze krytyczna odległość między atomami dla sieci SC jest nieco większa niż dla sieci TR, pomimo tego, że obie sieci mają jednakową liczbę najbliższych sąsiadów. Po drugie dalszy wzrost odległości krytycznej nie jest już liniowo zależny od liczby najbliższych sąsiadów i jest znacznie wolniejszy niż w przypadku struktur płaskich. Uwzględnienie możliwości przeskoków elektronów do drugich sąsiadów komplikuje ten obraz. Generalnie, odległości krytyczne między najbliższymi sąsiadami rosną nieznacznie w porównaniu z odległościami otrzymanymi w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, ale w przypadku dwóch struktur – sieci kwadratowej (SQ) i sieci kubicznej (BCC) zaobserwowano spadek odległości krytycznej. Dla sieci SQ odległość

krytyczna spadła do wartości odległości krytycznej dla łańcucha, a dla sieci BCC stała się niższa niż dla sieci SC.

Oczywiście, istnienie progu  $U_c$  dla jednowymiarowego modelu Hubbarda jest wynikiem błędnym. Sytuacja w rozszerzonym modelu Hubbarda jest niejasna [18]. Niestety górny wymiar krytyczny dla przejścia metal-izolator jest nieznan, gdyż wymaga to podejścia ze strony kwantowych przejść fazowych [78]. Progi  $U_c$  dla  $D = 2, 3$  podane w niniejszej pracy są zatem wartościami średniopolumowymi. Wyznaczenie tych progów stanowi trzeci, przybliżony wynik tej rozprawy.

We wszystkich rozpatrywanych przypadkach energia stanu podstawowego (w przeliczeniu na jeden węzeł) jest wyższa od energii atomu wodoru i maleje monotonicznie wraz ze wzrostem odległości międzyatomowej, a zatem nie ma lokalnego minimum. Wynika z tego, że żadna z rozpatrywanych struktur złożonych z atomów wodoru nie jest energetycznie stabilna. Uwzględnienie skoków elektronów do drugich sąsiadów obniża energię układu. Wyjątek stanowi jednak struktura BCC, dla której wystąpił wzrost energii. Jednakże nawet po uwzględnieniu  $t_2$ , układy te są energetycznie niestabilne. Oczywiście model Hubbarda uwzględnia tylko jeden typ elektronów. W realnych przypadkach o stabilności układu możemy mówić dopiero wtedy, gdy uwzględnimy wkład do energii kohezji pochodzący od wszystkich elektronów, również tych, które w modelu Hubbarda pełnią jedynie rolę pasywną.

W zakresach odległości międzyatomowych, dla których możliwa była optymalizacja jednocząstkowych funkcji falowych o konstrukcji opisanej w rozprawie, całka przeskoku do najbliższych sąsiadów była ujemna, zaś całka przeskoków do drugich sąsiadów dodatnia. Jedynie dla sieci BCC zaobserwowano ujemną wartość całki  $t_2$  dla odległości między najbliższymi sąsiadami poniżej  $\sim 3,92 a_0$ .

Znaleziono w sposób analityczny i potwierdzono numerycznie pewne zależności między energią pasmową a energią kulombowską. A mianowicie, dla rozwiązań LW i GWF (dla łańcucha)  $-E_B/E_{\text{int}}$  dąży do 2, gdy  $U/t \rightarrow \infty$  ( $R \rightarrow \infty$ ), zaś w przypadku rozwiązania GA,  $-E_B/E_{\text{int}}$  dąży do 1, gdy  $U/t \rightarrow (U/t)_c$ .

Praktycznie dla wszystkich struktur i obu rozważanych przypadków, czyli przybliżenia ciasnego wiązania i modelu z możliwością przeskoków do drugich sąsiadów, zaobserwowano liniową zależność stosunku  $E_G/t$  od stosunku  $U/t$ , zwłaszcza dla większych wartości  $U/t$ .

Rozwiązanie dokładne LW dla łańcucha Hubbarda porównano z rozwiązaniami otrzymanymi metodą EDABI dla nanołańcuchów przy założeniu periodycznych warunków brzegowych. Otrzymane wartości wszystkich parametrów modelu oraz energii stanu podstawowego nieskończonego łańcucha i nanołańcucha złożonych z zaledwie 10 węzłów są bardzo podobne. Oznacza to, że przy zachowaniu warunków brzegowych, te dwa typy układów będą miały podobne własności. Oczywiście, ściśle mówiąc nanołańcuchy nie są izolatorami Motta-Hubbarda, gdyż przewodnictwo tunelowe jakkolwiek małe, ma zawsze wartość skończoną.

Ciekawych spostrzeżeń dostarczyła analiza trzech typów rozwiązań dla łańcucha Hubbarda. Otóż wartości prawie wszystkich parametrów modelu, z wyjątkiem prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń, otrzymane dla trzech typów rozwiązań LW, GWF i GA są bardzo zbliżone do siebie. Jedynie różne zachowanie prawdopodobieństwa podwójnych obsadzeń sprawia, że energia stanu podstawowego łańcucha jest zależna od typu rozwiązania (oczywiście najniższa jest dla rozwiązania dokładnego LW, następnie dla GWF i najwyższa dla GA). Ta prawidłowość pozwala przypuszczać, że chociaż energia stanu podstawowego analizowanych struktur, wyliczana w przybliżeniu GA nie jest najlepsza, to pozostałe parametry układu w tym  $U$  i  $t$  zostały wyznaczone dość dobrze.

Na koniec należy wymienić problemy, jakie warto byłoby rozpatrzyć jako rozszerzenie obecnego podejścia. Po pierwsze, należałoby zastosować metodę DMFT i przetestować ją dla układów dwu i trójwymiarowych. A przede wszystkim, należałoby zastosować tę metodę do stanów orbitalnie zdegenerowanych  $3d$  tlenków magnetycznych w oparciu o rozszerzony model Hubbarda, uwzględniający oddziaływanie wymienne typu Hunda. Takie postawienie problemu umożliwiłoby przetestowanie ilościowe, na konkretnych przykładach, obecnego podejścia w połączeniu z filozofią Hubbarda lokalności oddziaływań kulombowskich w wersji kwantowej dla układów silnie skorelowanych.

Wyzwaniem jest także zastosowanie obecnej metody do opisu własności ciekłego helu  $^3\text{He}$  w pobliżu jego progu krystalizacji. Ta krystalizacja bowiem jest kanonicznym przypadkiem lokalizacji Motta-Hubbarda, jednak bez udziału sieci krystalicznej.

## Dodatek A - Przybliżenie funkcji Slatera typu 1s w bazie STO-nG

Jak już pisaliśmy w rozdziale 6, metoda przybliżania funkcji opisujących orbitale molekularne przez kombinacje tzw. gaussianów powstała w 1969 w grupie J.Pople [67]. Nazwa gaussianów odzwierciedla ich podobieństwo do tzw. funkcji Gaussa. Ogólna postać gaussianów jest następująca [79]

$$g_{n_x, n_y, n_z}^i(\mathbf{r}) \equiv Ax_i^{n_x} y_i^{n_y} z_i^{n_z} e^{-\Gamma_i r^2}, \quad (\text{A.1})$$

gdzie  $\mathbf{r}_i \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$  ( $\mathbf{R}_i$  jest wektorem opisującym punkt, na którym centrowana jest funkcja), a parametry  $n_x, n_y, n_z$  zależą od typu orbitala. W przypadku funkcji Slatera typu 1s,  $n_x = n_y = n_z = 0$ , zatem

$$g_i^{(a)}(\mathbf{r}) \equiv g_{000}^i(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\Gamma_a^2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\Gamma_a^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2}, \quad (\text{A.2})$$

gdzie dla odróżnienia różnych gaussianów wprowadziliśmy dodatkowy indeks  $a$  numerujący parametr  $\Gamma$ . Zdefiniowaliśmy również amplitudę  $A$  gaussianów w postaci, która ułatwi nam dalsze rachunki. W bazie STO-nG, funkcję typu 1s możemy zapisać jako kombinację liniową (tzw. kontrakcję)  $n$  gaussianów zdefiniowanych równaniem (A.2). Taka postać funkcji byłaby jednak niewygodna z uwagi na konieczność optymalizacji rozmiaru orbitala. Użyteczną dla nas jest transformacja  $\Gamma_a \rightarrow \Gamma'_a \equiv \alpha \Gamma_a$ . Funkcje 1s będziemy zatem przybliżać kombinacją liniową gaussianów w następującej postaci

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \alpha^{3/2} \sum_{a=1}^n \beta_a g_i^{(a)}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.3})$$

Taka transformacja nie zmienia normy gaussianów, która wynosi (zob. wzór (A.5))

$\left( \frac{2\Gamma_a \Gamma_b}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} \right)^{3/2}$  i sprawia, że parametry  $\beta_a$  i  $\Gamma'_a$ , które znajdujemy minimalizując energię

atomową pojedynczego węzła, opisywaną hamiltonianem

$$H_i^{a.u.} = -\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (\text{A.4})$$

są niezależne od parametru  $\alpha$ .

W pracy [79] (zob. też [19]) można znaleźć wyrażenia na różnego typu całki zawierające gaussiany (a także innego typu funkcje używane w chemii kwantowej).

Całka przekrywania dwóch gaussianów centrowanych na węzłach  $\mathbf{R}_i$  i  $\mathbf{R}_j$  wynosi

$$S_{ab}(R_{ij}) \equiv \langle g_i^{(a)} | g_j^{(b)} \rangle = \left( \frac{2\Gamma_a\Gamma_b}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Gamma_a^2\Gamma_b^2}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} R_{ij}}. \quad (\text{A.5})$$

Całki kinetyczne gaussianów możemy wyliczyć ze wzoru

$$\langle g_i^{(a)} | -\nabla^2 | g_j^{(a)} \rangle = \left( \frac{\Gamma_a\Gamma_b}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} \right)^{7/2} \left( \frac{3}{2}(\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2) - R_{ij}^2\Gamma_a^2\Gamma_b^2 \right) e^{-\frac{\Gamma_a^2\Gamma_b^2}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} R_{ij}}. \quad (\text{A.6})$$

Całki związane z kulombowskim oddziaływaniem między elektronami, a jonami liczymy następująco

$$\langle g_i^{(a)} | \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} | g_j^{(b)} \rangle = -2S_{ab}(R_{ij}) \frac{\text{erf}\left(\left(\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2\right) R_{ikj}^{ab}\right)}{R_{ikj}^{ab}}, \quad (\text{A.7})$$

gdzie

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{A.8})$$

jest tzw. funkcją błędu Gaussa, a

$$R_{ikj}^{ab} \equiv \left| \mathbf{R}_k - \left( \mathbf{R}_i + \frac{\mathbf{R}_{ij}}{1 + (\Gamma_a/\Gamma_b)^2} \right) \right|. \quad (\text{A.9})$$



Zwróćmy uwagę na przypadek szczególny dla  $R_{ikj} = 0$ , w którym korzystamy z granicy

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(ax)}{x} = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}. \quad (\text{A.10})$$

Korzystając z powyższych wzorów energia atomu wodoru w stanie 1s przyjmuje postać

$$\langle \Psi_i | H_i | \Psi_i \rangle = \sum_{a,b} \beta_a \beta_b \left( \frac{3 \cdot 2^{5/2} (\Gamma_a \Gamma_b)^{7/2}}{(\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2)^{5/2}} - \frac{2^{7/2} (\Gamma_a \Gamma_b)^{3/2}}{\pi^{1/2} (\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2)} \right). \quad (\text{A.11})$$

Minimalizując wyrażenie (A.11) i żądając jednocześnie, aby

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \sum_{a,b} \beta_a \beta_b \left( \frac{2\Gamma_a \Gamma_b}{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2} \right)^{3/2} = 1 \quad (\text{A.12})$$

znajdujemy wartości parametrów  $\beta_a$  i  $\Gamma_a$ . Wartości tych parametrów w bazach STO-3G, STO-5G i STO-7G podano w Tabeli A.1.

Tabela A.1. Wartości parametrów  $\beta_a$  i  $\Gamma_a$ ,  $a = 1, \dots, 7$  otrzymanych w celu przybliżenia funkcji Slatera 1-s trzema (STO-3G) pięcioma (STO-5G) i siedmioma gaussianami (STO-7G).

	STO-3G		STO-5G		STO-7G	
$a$	$\beta_a$	$\Gamma_a$	$\beta_a$	$\Gamma_a$	$\beta_a$	$\Gamma_a$
1	0,7079	0,4037	0,4862	0,3429	0,3348	0,3073
2	0,3460	0,8920	0,4687	0,6490	0,4948	0,5342
3	0,0692	1,9706	0,1446	1,2283	0,2219	0,9285
4			0,0307	2,3249	0,0674	1,6138
5			0,0094	4,4003	0,0188	2,8050
6					0,0039	4,8755
7					0,0018	8,4742

Przypomnijmy, że na Rysunku 6.5 pokazano funkcję 1s oraz jej trzy przybliżenia, których parametry znajdują się w Tabeli A.1. Energia stanu podstawowego atomu wodoru

otrzymana w ramach tych przybliżeń wynosi odpowiednio  $-0,99169$  Ry,  $-0,99912$  Ry,  $-0,99987$  Ry.

Zastosowanie gaussianów do przybliżania orbitali atomowych jest szczególnie efektywne podczas liczenia tzw. całek wielowęzłowych. Z tego typu całkami mamy do czynienia podczas wyznaczania parametrów  $U$  i  $K$  hamiltonianu. Wykorzystujemy tu własność gaussianów, zgodnie z którą iloczyn dwóch gaussianów jest nadal gaussianem. W ogólnym przypadku całka  $V_{ijkl}$  liczona dla gaussianów dana jest wyrażeniem

$$V_{ijkl}^{abcd} \equiv \langle g_i^{(a)} g_j^{(b)} | V | g_k^{(c)} g_l^{(d)} \rangle = S_{ac}(R_{ik}) S_{bd}(R_{jl}) \frac{2}{R_{ijkl}} \operatorname{erf} \left( b_{abcd}^2 R_{ijkl}^{abcd} / B_{abcd} \right), \quad (\text{A.13})$$

gdzie

$$R_{ijkl}^{abcd} \equiv \left| \left( \mathbf{R}_i + \frac{\mathbf{R}_{ik}}{1 + (\Gamma_a / \Gamma_c)^2} \right) - \left( \mathbf{R}_j + \frac{\mathbf{R}_{jl}}{1 + (\Gamma_b / \Gamma_d)^2} \right) \right|,$$

$$b_{abcd} = \left( \frac{\Gamma_a^2 + \Gamma_c^2}{2} \right)^{1/2} \left( \frac{\Gamma_b^2 + \Gamma_d^2}{2} \right)^{1/2}, \quad (\text{A.14})$$

$$B_{abcd} = \left( \frac{\Gamma_a^2 + \Gamma_b^2 + \Gamma_c^2 + \Gamma_d^2}{4} \right)^{1/2}.$$

Korzystając z powyższych wyrażeń dostajemy następujące wyrażenia na parametry  $U'$  i  $K'$

$$U' \equiv \langle \Psi_i \Psi_i | V | \Psi_i \Psi_i \rangle = \alpha^6 \sum_{a,b,c,d} \beta_a \beta_b \beta_c \beta_d \frac{32}{\pi^{1/2}} \left( \frac{\Gamma_a \Gamma_b \Gamma_c \Gamma_d}{(\Gamma_a^2 + \Gamma_c^2)(\Gamma_b^2 + \Gamma_d^2)} \right)^{3/2} \frac{b_{abcd}^2}{B_{abcd}} \quad (\text{A.15})$$

oraz

$$K' \equiv \langle \Psi_i \Psi_j | V | \Psi_i \Psi_j \rangle = \alpha^6 \sum_{a,b,c,d} \beta_a \beta_b \beta_c \beta_d \frac{2}{R_{ij}} \operatorname{erf} (b_{abcd}^2 R_{ij} / B_{abcd}). \quad (\text{A.16})$$

Podane w tym Dodatku wyrażenia wyczerpują wszystkie przypadki z jakimi zetknemy się wyliczając parametry hamiltonianów (6.30) lub (7.1) w bazach funkcji Wanniera (6.1) lub (7.2). Chociaż wyrażenia te wymagają wielu operacji numerycznych (zwróćmy uwagę na to, że suma np. w wyrażeniu (A.16) składa się z 81 wyrazów w bazie STO-3G, a 2401 wyrazów w bazie STO-7G), to korzyść z wykorzystania rozwinięć funkcji Slatera w gaussianach jest ogromna.

## Dodatek B - Czynniki zwężenia pasma $q$ dla łańcucha Hubbarda

Czynnik zwężenia pasma  $q$  odgrywa rolę podstawową w definicji stanów kwazicząstkowych w ramach przybliżenia Gutzwillera [52]. W niniejszym dodatku będziemy rozważać układ jednowymiarowy (łańcuch Hubbarda) z pasmem wypełnionym do połowy ( $n = 1$ ). Energię takiego układu możemy zapisać tak jak w przybliżeniu Gutzwillera, w postaci

$$\frac{E_G}{N} = -|\bar{\varepsilon}| q(d) + Ud, \quad (\text{B.1})$$

gdzie  $\bar{\varepsilon} = -\frac{4t}{\pi}$  jest średnią energią kinetyczną elektronu dla układu nieskorelowanego, a  $q(d)$  jest pewną funkcją zależną jedynie od liczby podwójnych obsadzeń w przeliczeniu na jeden węzeł  $d \equiv D/N$ . Niech, tak jak w przybliżeniu Gutzwillera, parametr  $d$  będzie parametrem wariacyjnym, minimalizującym energię stanu podstawowego, funkcja  $q$  jest czynnikiem zwężającym pasmo,  $q \leq 1$ , przy czym  $q = 1$  jedynie dla  $U = 0$ .

W [45] Spałek i współautorzy zaproponowali metodę fenomenologiczną znalezienia przybliżonej postaci funkcji  $q$  (patrz rozdz. 3.2). Metoda zakłada, że funkcję  $q$  możemy rozwinąć w szereg Taylora ze względu na  $d$  i przybliżenie tego rozwinięcia przez ograniczenie się do sumy pierwszych trzech wyrazów tego rozwinięcia. Wartości parametrów tego rozwinięcia znaleziono wykorzystując graniczne wartości energii stanu podstawowego i samego parametru  $d$  dla  $U \rightarrow 0$  i  $U \rightarrow \infty$ . Podobnie jak w tamtym przypadku, założmy, że funkcję  $q(d)$  można przybliżyć wielomianem stopnia  $M$

$$q(d) = \sum_{k=1}^M f_k d^k. \quad (\text{B.2})$$

Zauważmy, że w wyrażeniu (B.2) pomijamy wyraz z  $k = 0$ . Wynika, to z tego, że dla  $d = 0$  (patrz wzór (3.8) lub [41]),  $E_G = 0$ , czyli

$$\left. \frac{E_G}{|\bar{\epsilon}| N} \right|_{d=0} = f_0 = 0. \quad (\text{B.3})$$

Optymalną liczbę podwójnych obsadzeń  $d$  znajdujemy z warunku na minimum energii stanu podstawowego, czyli z równania

$$\frac{1}{|\bar{\epsilon}| N} \frac{\partial E_G}{\partial d} = - \sum_{k=1}^M n f_k d^{k-1} + U / |\bar{\epsilon}| = 0. \quad (\text{B.4})$$

Wstawiając do wzoru (B.1)  $U = 0$  dostajemy kolejny warunek na współczynniki wielomianu

$$\left. \frac{E_G}{|\bar{\epsilon}| N} \right|_{U=0} = - \sum_{k=1}^M f_k d^k = -1. \quad (\text{B.5})$$

Następny warunek znajdziemy licząc pochodną cząstkową funkcji  $E_G$  po  $U$  i korzystając z tego, że dla  $U = 0$  i  $n = 1$  liczba podwójnych obsadzeń wynosi  $\frac{1}{4}$

$$\left. \frac{1}{|\bar{\epsilon}| N} \frac{\partial E_G}{\partial U} \right|_{U=0} = d \Big|_{U=0} = \frac{1}{4}. \quad (\text{B.6})$$

Spróbujmy teraz znaleźć postać funkcji (B.2) dla konkretnych przypadków.

## Przybliżenie funkcji $q(d)$ wielomianem stopnia 2

W przypadku wielomianu 2 stopnia, warunek (B.4) przyjmuje postać

$$\frac{1}{|\bar{\epsilon}| N} \frac{\partial E_G}{\partial d} = -(f_1 + 2f_2 d) + U / |\bar{\epsilon}| = 0. \quad (\text{B.7})$$

Stąd dostajemy

$$d(U) = \frac{U / |\bar{\varepsilon}| - f_1}{2f_2} \quad (\text{B.8})$$

oraz

$$\frac{E_G(U)}{|\bar{\varepsilon}| N} = \frac{(U / |\bar{\varepsilon}| - f_1)^2}{4f_2}. \quad (\text{B.9})$$

Korzystając teraz z warunków (B.5) i (B.6) mamy

$$\frac{1}{|\bar{\varepsilon}| N} E_G(U=0) = \frac{f_1^2}{4f_2} = -1 \quad \text{lub} \quad \frac{1}{|\bar{\varepsilon}| N} E_G(U=0) = -\left(\frac{f_1}{4} + \frac{f_2}{16}\right) = -1 \quad (\text{B.10})$$

oraz

$$\frac{1}{|\bar{\varepsilon}| N} \left. \frac{\partial E_G}{\partial U} \right|_{U=0} = \frac{-f_1}{2f_2} = \frac{1}{4}. \quad (\text{B.11})$$

Z powyższych równań wyliczamy, że  $f_1 = 8$  i  $f_2 = -16$ , czyli ( $U_c \equiv 8|\bar{\varepsilon}|$ )

$$d = \frac{1}{4} \left[ 1 - \frac{U}{U_c} \right], \quad (\text{B.12})$$

$$q = 8d(1-2d) = 1 - \left[ \frac{U}{U_c} \right]^2, \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{E_G}{N_a} = -|\bar{\varepsilon}| \left[ 1 - \frac{U}{U_c} \right]^2. \quad (\text{B.14})$$

Nasze rozwiązanie jest zatem zgodne z rozwiązaniem otrzymanym wcześniej przez Brinkmana i Rice'a [44] oraz Spałka i współautorów [45].

### Przybliżenie funkcji $q(d)$ wielomianem stopnia 3

Założmy, że

$$q(d) = f_1 d + f_2 d^2 + f_3 d^3. \quad (\text{B.15})$$

Jeśli wykorzystamy warunki (B.5) i (B.6) to otrzymamy

$$f_1 = 8 + \frac{f_3}{16}, \quad f_2 = -\frac{32 + f_3}{2}. \quad (\text{B.16})$$

Zaś z warunku (B.4) mamy

$$d = \frac{64 + 2f_3 - \sqrt{(f_3 - 64)^2 + 48f_3 U / |\bar{\epsilon}|}}{12f_3} \quad (\text{B.17})$$

lub

$$d = \frac{64 + 2f_3 + \sqrt{(f_3 - 64)^2 + 48f_3 U / |\bar{\epsilon}|}}{12f_3}. \quad (\text{B.18})$$

Z obu powyższych rozwiązań, tylko pierwsze jest w stanie spełnić graniczne warunki, więc drugą wartość możemy odrzucić jako нефизyczną. Możemy również określić graniczne wartości  $f_3$ , dla których funkcja  $E_G$  będzie mogła osiągać minimum dla  $d \in [0, 1/4]$  określonego wzorem (B.17). Parametr  $f_3$  musi spełniać warunki

$$-32 \leq f_3 \leq 64. \quad (\text{B.19})$$

Brakuje nam jednak jeszcze jednego równania, które pozwoliło by znaleźć dokładną wartość tego parametru. Przypomnijmy, że w naszych rozważaniach koncentrujemy się na łańcuchu Hubbarda z  $n = 1$ , czyli na układzie, dla którego znamy dokładną wartość energii stanu podstawowego. Skorzystajmy zatem z rozwiązania dokładnego. Carmelo i Baeriswyl [80] znaleźli rozwinięcie dokładnego rozwiązania Lieb–Wu w następujący szereg

$$\frac{E_G(U)}{N} = -\frac{4t}{\pi} + \frac{U}{4} - 4t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{((2n-3)!!)^3 (2n-1)(2^{2n+1}-1)}{(2n-2)!!2^{2n}} \frac{\zeta(2n+1)}{\pi^{2n+1}} \left(\frac{U}{4t}\right)^{2n}, \quad (\text{B.20})$$

gdzie  $\zeta$  jest funkcją dzeta Riemanna. Zauważmy, że funkcja (B.20) spełnia otrzymane przez nas wyżej warunki (B.5) i (B.6).

$$\left. \frac{E_G}{|\bar{\mathcal{E}}| N_a} \right|_{U=0} = -1 \quad \text{i} \quad \left. \frac{1}{N_a} \frac{\partial E_G}{\partial U} \right|_{U=0} = \frac{1}{4}. \quad (\text{B.21})$$

Wartości następnych pochodnych funkcji  $E_G(\tilde{U})$  po  $\tilde{U} \equiv U/|\bar{\mathcal{E}}|$  w zerze przyjmują wartości:

$$\left. \frac{1}{|\bar{\mathcal{E}}| N} \frac{\partial^n E_G}{\partial \tilde{U}^n} \right|_{\tilde{U}=0} = -\frac{n!((2n-3)!!)^3 (2n-1)(2^{2n+1}-1)}{(2n-2)!!2^{2n}} \frac{\zeta(2n+1)}{\pi^{4n}}, \quad n \geq 2, \quad (\text{B.22})$$

np.

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{|\bar{\mathcal{E}}| N} \frac{\partial^2 E_G}{\partial \tilde{U}^2} \right|_{\tilde{U}=0} &= -\frac{7\zeta(3)}{2\pi^4}, \\ \left. \frac{1}{|\bar{\mathcal{E}}| N} \frac{\partial^3 E_G}{\partial \tilde{U}^3} \right|_{\tilde{U}=0} &= 0, \\ \left. \frac{1}{|\bar{\mathcal{E}}| N} \frac{\partial^4 E_G}{\partial \tilde{U}^4} \right|_{\tilde{U}=0} &= -\frac{279\zeta(5)}{2\pi^8}. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Warunki (B.21) wraz z warunkiem

$$\left. \frac{1}{|\bar{\mathcal{E}}| N} \frac{\partial^2 E_G}{\partial \tilde{U}^2} \right|_{\tilde{U}=0} = -\frac{7\zeta(3)}{2\pi^4}, \quad (\text{B.24})$$

prowadzą do następującego układu równań



$$\frac{-2f_2^2 + 9f_1f_2f_3 - 2(f_2^2 - 3f_1f_3)^{3/2}}{27f_3^2} = -1 \quad \text{lub} \quad -\frac{f_1}{4} - \frac{f_2}{16} - \frac{f_3}{64} = -1, \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{-f_2 - \sqrt{f_2^2 - 3f_1f_3}}{3f_3} = \frac{1}{4}, \quad (\text{B.26})$$

$$-\frac{1}{2\sqrt{f_2^2 - 3f_1f_3}} = -\frac{7\zeta(3)}{2\pi^4}, \quad (\text{B.27})$$

którego rozwiązanie jest następujące

$$f_3 = \frac{4(112\zeta(3) - \pi^4)}{7\zeta(3)} \approx 17,6941,$$

$$f_2 = -\frac{32 + f_3}{2} = -16 + \frac{2(112\zeta(3) - \pi^4)}{7\zeta(3)} \approx -24,847, \quad (\text{B.28})$$

$$f_1 = 8 + \frac{f_3}{16} = 12 - \frac{\pi^4}{28\zeta(3)} \approx 9,10588.$$

### Przybliżenie funkcji $q(d)$ wielomianem stopnia 4

Opisana wyżej metoda zastosowana do znalezienia współczynników funkcji

$$q(d) = f_1d + f_2d^2 + f_3d^3 + f_4d^4, \quad (\text{B.29})$$

proceedzi do układu równań, którego nie można już rozwiązać analitycznie. Znaleziono jednak numerycznie przybliżone rozwiązanie

$$\begin{aligned}
f_1 &\approx 10,2118, \\
f_2 &\approx -38.1176, \\
f_3 &\approx 70,7764, \\
f_4 &\approx -70,7764.
\end{aligned}
\tag{B.30}$$

Związek  $f_3 = -f_4$  jest, najprawdopodobniej, konsekwencją zerowania się trzeciej pochodnej funkcji  $E_G(U)$  w zerze.

Zastanówmy się jaką wartość krytyczną  $U_c$  dostaniemy w przypadku przybliżenia funkcji  $q(d)$  wielomianem. W punkcie krytycznym  $U = U_c$  liczba podwójnych obsadzeń  $d$  przyjmuje wartość 0. Wstawiając taką wartość do wzoru

$$\frac{1}{|\bar{\epsilon}| N} \frac{\partial E_G}{\partial d} = - \sum_{k=1}^M n f_k d^{k-1} + U / |\bar{\epsilon}| = 0
\tag{B.31}$$

dostajemy

$$-f_1 + U_c / |\bar{\epsilon}| = 0,
\tag{B.32}$$

czyli

$$U_c = f_1 |\bar{\epsilon}|.
\tag{B.33}$$

Wynika z tego, że dla otrzymanych powyżej przybliżeń funkcji  $q(d)$ , kolejno wielomianami 2, 3, 4 stopnia, dostajemy odpowiednio

$$U_c = 8 |\bar{\epsilon}|, \quad \tilde{U}_c = \left[ 12 - \frac{\pi^4}{28\zeta(3)} \right] |\bar{\epsilon}| \approx 9,106 |\bar{\epsilon}| \quad \text{i} \quad \tilde{U}_c = 10,211 |\bar{\epsilon}|.
\tag{B.34}$$

Przypomnijmy teraz postać funkcji  $q(d)$ , jaką dostaliśmy w rozdziale 6 bazując na dokładnym rozwiązaniu Lieb-Wu dla łańcucha Hubbarda

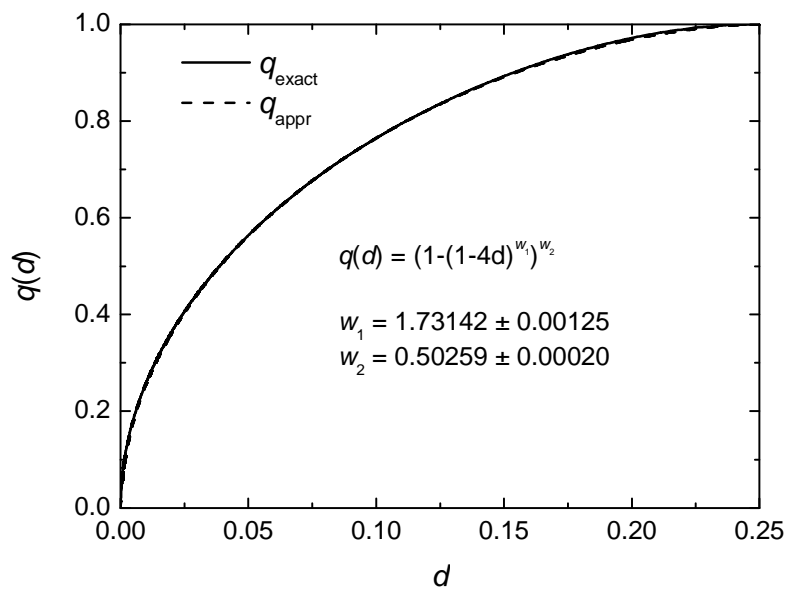
$$q(d) = \pi \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1 + \exp(-\omega U/(4t)))} + \frac{\pi U}{4t} \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1 + \cosh(\omega U/(2t))}. \quad (\text{B.35})$$

Wykres funkcji (B.35) przedstawiono na Rysunku B.1. Na tym samym rysunku pokazano również wykres funkcji  $q(d) = (1 - (1 - 4d)^{w_1})^{w_2}$ , której parametry  $w_1, w_2$  dobrano metodą najmniejszych kwadratów tak, żeby dopasować tę funkcję do punktów wyliczonych ze wzoru (B.35). Oba wykresy praktycznie pokrywają się. Postać funkcji została „odgadnięta” (wykres przypomina ćwiartkę elipsy), tym niemniej, zważywszy na złożoność wyrażenia (B.35), tak dobre dopasowanie, przy jednoczesnej prostocie funkcji wydaje się być godne uwagi.

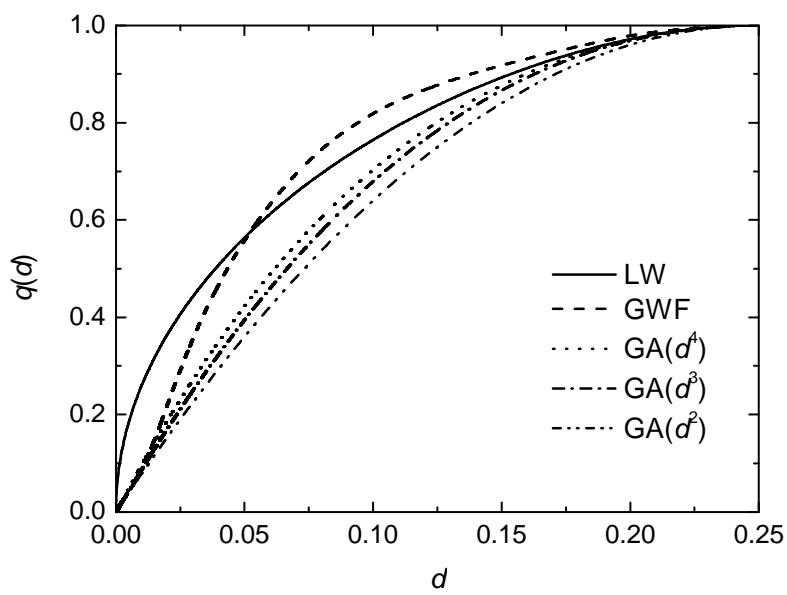
W analogiczny sposób jak powyżej dla rozwiązania ścisłego Lieba – Wu, znaleziono funkcję  $q(d)$  przybliżenia Gutzwillera GWF w jednym wymiarze. Wykresy obu tych funkcji wraz z trzema przybliżeniami wielomianowymi stopnia 2, 3, 4 zebrano na Rysunku B.2.

Dla porównania naszych wyników z wynikami otrzymanymi przez Metznera i Vollhardta [41], na Rysunku B.3 przedstawiono zależności liczby podwójnych obsadzeń  $d$  w funkcji parametru wariacyjnego Gutzwillera  $g$ .

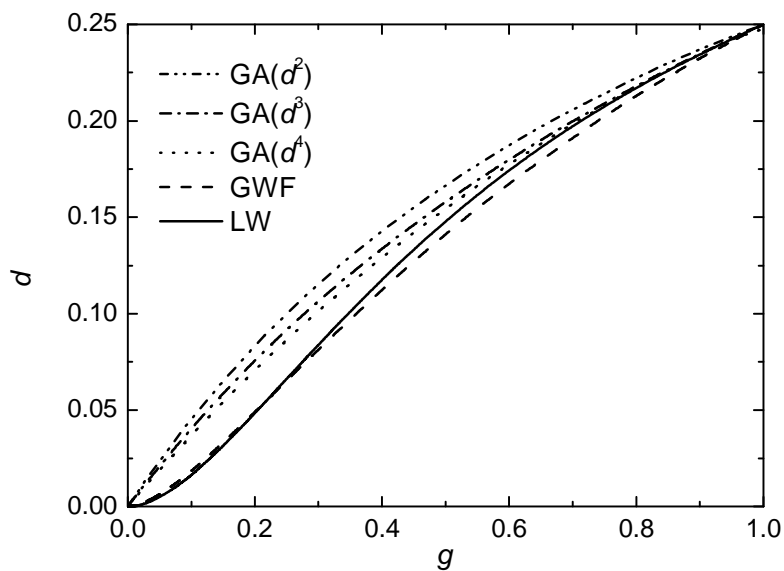
Na Rysunku B.4. przedstawiono zależność liczby  $d$  od stosunku  $U/t$  dla opisanych tu modeli. Na Rysunku B.5 porównano energie stanu podstawowego  $E_G/Nt$  (liczone bez efektywnej energii atomowej i bez optymalizacji) we wszystkich pięciu modelach w funkcji  $U/t$ . Rysunek B.6 prezentuje energię stanu podstawowego  $E_G/N$  w funkcji parametru sieci w tych modelach. Widać systematyczne przesunięcie punktów krytycznych na osi odciętych ze wzrostem stopnia wielomianu opisującego  $q(d)$ . Wyniki te sugerują, iż wzięcie nieskończonego wielomianu przesunie ten punkt do nieskończoności, jak to ma miejsce dla metody GWF.



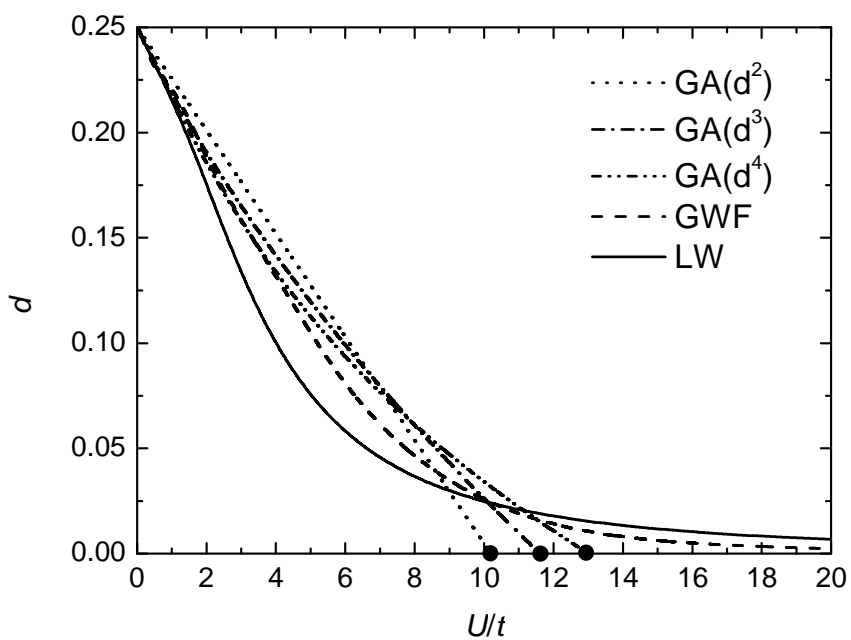
Rys. B.1. Teoretyczna i dopasowana postać funkcji  $q(d)$  wyliczona dla rozwiązania ścisłego Lieba – Wu.



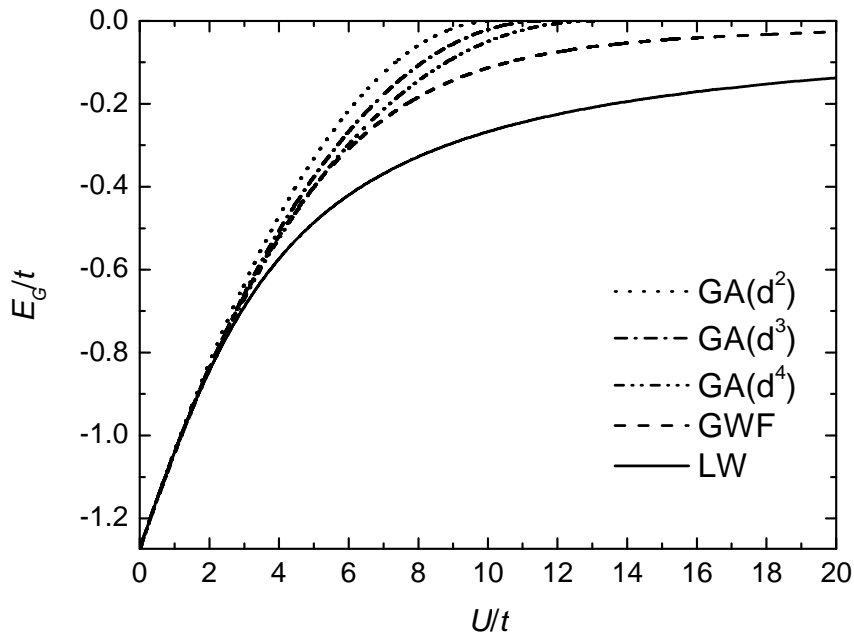
Rys. B.2. Postaci funkcji  $q(d)$  dla rozwiązania ścisłego Lieb – Wu, przybliżenia GWF i trzech przybliżeń wielomianowych.



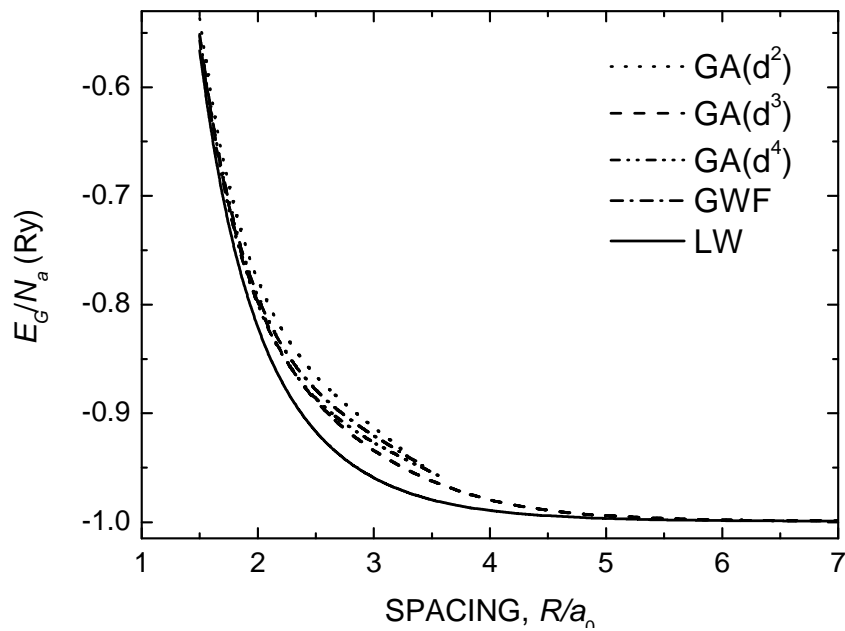
Rys B.3. Zależność prawdopodobieństwa podwójnego obsadzenia od parametru wariacyjnego  $g$  dla różnych rozwiązań.



Rys. B.4. Zależność liczby podwójnych obsadzeń od stosunku  $U/t$ . Punkty na osi odciętych oznaczają punkty przejścia metal-izolator przy wielomianowym wyrażeniu na  $q(d)$ .



Rys. B.5. Zależność energii stanu podstawowego (liczonej bez uwzględnienia efektywnej energii atomowej) od stosunku  $U/t$ .



Rys. B.6. Zależność energii stanu podstawowego od odległości między najbliższymi sąsiadami dla łańcucha Hubbarda.

## Dodatek C - Graniczna wartość stosunku energii pasmowej do energii kulombowskiej dla dużych wartości $U/t$ w rozwiązaniach LW, GWF i GA

W rozdziale 6.2 na Rysunku 6.15 przedstawiono stosunek energii pasmowej (kinetycznej)  $E_B$  i energii kulombowskiego oddziaływania elektronów (w przeliczeniu na jeden węzeł)  $E_{\text{int}}$  dla łańcucha Hubbarda w funkcji odległości atomowej. Z wykresu wynika, że w rozwiązaniu GA stosunek ten osiąga wartość 1 w punkcie przejścia metalizator, natomiast w rozwiązaniu LW dąży do wartości 2 wraz ze wzrostem  $R$ . Również rozwiązanie GWF zdaje się wykazywać asymptotyczne zachowanie lecz na podstawie wykresu nie można określić wartości do której dąży stosunek energii. W niniejszym Dodatku zajmiemy się analitycznym wyznaczeniem granicznej wartości tego stosunku dla trzech rozpatrywanych rozwiązań.

### Rozwiązanie Lieb-Wu

W rozwiązaniu dokładnym Lieb-Wu energia stanu podstawowego łańcucha przypadająca na jeden węzeł jest dana następującym wyrażeniem

$$\frac{E_G}{N} = \varepsilon_a^{\text{eff}} - 4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+e^{\omega U/(4t)})} d\omega. \quad (\text{C.1})$$

Energię kinetyczną (pasmową), możemy wyliczyć ze wzoru (zob. [81])

$$E_B / N \equiv t \frac{\partial E_G / N}{\partial t}, \quad (\text{C.2})$$

a energię oddziaływania kulombowskiego, ze wzoru

$$E_{\text{int}} / N = Ud = U \frac{\partial(E_G / N)}{\partial U}. \quad (\text{C.3})$$

Po prostych rachunkach dostajemy stąd

$$\frac{E_B}{N} = -4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+e^{\omega U/(4t)})} d\omega - U \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1+\cosh(\omega U/2t)} \quad (\text{C.4})$$

oraz

$$E_{\text{int}} / N = U \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1+\cosh(\omega U/2t)}. \quad (\text{C.5})$$

Dzieląc wartość bezwzględną energii pasmowej przez energię kulombowską dostajemy

$$|E_B| / E_{\text{int}} = 1 + \left( 4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+e^{\omega U/(4t)})} d\omega \right) \left( U \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1+\cosh(\omega U/2t)} \right)^{-1}. \quad (\text{C.6})$$

Ponieważ interesuje nas zachowanie wyrażenia (C.6) dla dużych wartości  $U/t$  możemy skorzystać z rozwinięcia Takahashiego [57] energii stanu podstawowego łańcucha ze względu na  $(U/4t)^{-1}$ . Dla bardzo dużych wartości  $U/t$  wystarczy ograniczyć się do pierwszego wyrazu tego rozwinięcia, wówczas

$$4t \int_0^{\infty} \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega(1+e^{\omega U/(4t)})} d\omega \approx t \left( \frac{U}{4t} \right)^{-1} \ln 2. \quad (\text{C.7})$$

oraz

$$U \int_0^{\infty} d\omega \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{1+\cosh(\omega U/2t)} \approx U \left( \frac{U}{2t} \right)^{-2} \ln 2. \quad (\text{C.8})$$

Wstawiając wyniki (C.7) i (C.8) do równania (C.6) dostajemy ostatecznie



$$\lim_{R \rightarrow \infty} |E_B| / E_{\text{int}} = 2, \quad (\text{C.9})$$

co zgadza się z wynikiem rachunków prezentowanym na Rysunku 6.15.

Ten sam wynik możemy uzyskać korzystając z rozwinięć podanych przez Carmelo i Baeriswyl [80]

$$\begin{aligned} E_B / N &= -(4t / \pi) \sin(n\pi / 2) \cos(n\pi / 2) - t \sum_{l=1}^{\infty} (l+1) \kappa_l(n) (t/U)^l \\ &\approx -(4t / \pi) \sin(n\pi / 2) \cos(n\pi / 2) - 2\kappa_1(n) (t^2 / U) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

oraz

$$E_{\text{int}} / N = U \sum_{l=1}^{\infty} l \kappa_l(n) (t/U)^{l+1} \approx \kappa_1(n) t^2 / U, \quad (\text{C.11})$$

gdzie współczynniki  $\kappa_l(n)$  są niezależne od  $t$  i  $U$ . W przypadku pasma wypełnionego do połowy ( $n = 1$ ), wyrażenia (C.10) i (C.11) prowadzą do wyniku (C.9).

## Rozwiązanie GWF

W przypadku rozwiązania GWF możemy skorzystać z przybliżonych wyrażań na energię kinetyczną i kulombowską dla  $g \rightarrow 0$ , podanych przez Metznera i Vollhardta [41]

$$E_B \approx -8gt / \pi \quad (\text{C.12})$$

oraz

$$E_{\text{int}} / N \approx -Ug^2 \ln g. \quad (\text{C.13})$$

Stosunek tych energii wynosi

$$|E_B|/E_{\text{int}} = -\frac{8t}{\pi U g \ln g} \quad (\text{C.14})$$

Energia stanu podstawowego osiąga minimum dla wartości parametru wariacyjnego  $g$  spełniającego równanie

$$\frac{4t}{\pi U} = -g \ln g - g/2. \quad (\text{C.15})$$

Wykorzystując równanie (C.15), wyrażenie (C.14) przyjmuje postać

$$|E_B|/E_{\text{int}} = \frac{2g \ln g + g}{g \ln g} = 2 + \frac{1}{\ln g}. \quad (\text{C.16})$$

Ponieważ  $g$  dąży do zera, gdy  $R \rightarrow \infty$ , więc ostatecznie w rozwiązaniu GWF dostajemy graniczną wartość stosunku energii kinetycznej i kulombowskiej taką samą jak w przypadku rozwiązania LW, czyli 2. Zauważmy jednak, że zbieżność tego stosunku do 2 jest bardzo wolna (co było widoczne na Rysunku 6.15), np. dla  $R = 10 a_0$  parametr wariacyjny  $g$  osiąga wartość  $g \approx 5,8 \cdot 10^{-5}$ , czyli  $|E_B|/E_{\text{int}} \approx 1,897$ .

## Rozwiązanie GA

W rozwiązaniu GA energię kinetyczną i kulombowską możemy opisać następującymi wzorami

$$E_B / N = \left[ 1 - (U/U_c)^2 \right] U_c / 8 \quad (\text{C.17})$$

oraz

$$E_{\text{int}} / N = U (1 - U/U_c) / 4. \quad (\text{C.18})$$

Stąd dostajemy wyrażenie na stosunek energii kinetycznej i kulombowskiej

$$|E_B|/E_{\text{int}} = (1 + U/U_c)/2, \quad (\text{C.19})$$

które w przypadku granicznym, gdy  $U \rightarrow U_c$  osiąga wartość 1. Oznacza to, podobnie jak w poprzednich podejściach, że energie – pasmowa i oddziaływania – są porównywalne w okolicy lokalizacji Motta-Hubbarda.

## Dodatek D - Tabela pierwszych 20 stref koordynacyjnych analizowanych sieci

Tabela D.1. Promienie koordynacyjne  $R_k$  (mierzone w jednostkach parametru sieci) oraz liczby koordynacyjne  $z_k$  pierwszych 20 stref koordynacyjnych sieci kwadratowej SQ, trójkątnej TR, kubicznej prostej SC, kubicznej przestrzennie centrowanej BCC i kubicznej powierzchniowo centrowanej FCC.

$k$	SQ		TR		SC		BCC		FCC	
	$R_k$	$z_k$	$R_k$	$z_k$	$R_k$	$z_k$	$R_k$	$z_k$	$R_k$	$z_k$
1	1,000	4	1,000	6	1,000	6	0,866	8	0,707	12
2	1,414	4	1,732	6	1,414	12	1,000	6	1,000	6
3	2,000	4	2,000	6	1,732	8	1,414	12	1,225	24
4	2,236	8	2,646	12	2,000	6	1,658	24	1,414	12
5	2,828	4	3,000	6	2,236	24	1,732	8	1,581	24
6	3,000	4	3,464	6	2,449	24	2,000	6	1,732	8
7	3,162	8	3,606	12	2,828	12	2,179	24	1,871	48
8	3,606	8	4,000	6	3,000	30	2,236	24	2,000	6
9	4,000	4	4,359	12	3,162	24	2,449	24	2,121	36
10	4,123	8	4,583	12	3,317	24	2,598	32	2,236	24
11	4,243	4	5,000	6	3,464	8	2,828	12	2,345	24
12	4,472	8	5,196	6	3,606	24	2,958	48	2,449	24
13	5,000	12	5,292	12	3,742	48	3,000	30	2,550	72
14	5,099	8	5,568	12	4,000	6	3,162	24	2,739	48
15	5,385	8	6,000	6	4,123	48	3,279	24	2,828	12
16	5,657	4	6,083	12	4,243	36	3,317	24	2,915	48
17	5,831	8	6,245	12	4,359	24	3,464	8	3,000	30
18	6,000	4	6,557	12	4,472	24	3,571	48	3,082	72
19	6,083	8	6,928	6	4,583	48	3,606	24	3,162	24
20	6,325	8	7,000	18	4,690	24	3,742	48	3,240	48

## Dodatek E - Wyliczanie parametrów $U$ i $K_{ij}$ – fragment kodu źródłowego programu komputerowego

Opis niektórych zmiennych występujących w podanym niżej fragmencie kodu źródłowego programu komputerowego:

$U$  – wartość parametru  $U$  hamiltonianu w przybliżeniu ciasnego wiązania.

$U1$  – wartość parametru  $U$  hamiltonianu w modelu z przeskokami do drugich sąsiadów.

$K$  – tablica parametrów  $K_{ij}$  w przybliżeniu ciasnego wiązania.

$K1$  – tablica parametrów  $K_{ij}$  w modelu z przeskokami do drugich sąsiadów.

$rW$  – tablica współrzędnych węzła centralnego i jego najbliższych sąsiadów (podczas liczenia  $U$ ) lub tablica współrzędnych węzła centralnego i jego pierwszych i drugich sąsiadów (podczas liczenia  $U1$ ).

$Rozm\_rW$  – rozmiar tablicy  $rW$  ( $z1+1$  lub  $z1+z2+1$ , odpowiednio).

$R$  – aktualna wartość parametru sieci.

$r_{ij}$ ,  $r_{ik}$ ,  $r_{jl}$  – wektory dla odpowiednich par węzłów wchodzących do parametru atomowego  $V'_{ijkl}$ .

$V_{ijklAtGTO1s}$  – funkcja wyliczająca parametr atomowy  $V'_{ijkl}$  w bazie STO-nG.

$Z$  – liczba najbliższych sąsiadów.

$betha$ ,  $gamma$  – parametry  $\beta$ ,  $\gamma$  funkcji wariacyjnej w przybliżeniu ciasnego wiązania.

$betha1$ ,  $gamma1$ ,  $delta1$  – parametry  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  funkcji wariacyjnej w modelu z przeskokami do drugich sąsiadów.

$NrOstStrefyKoor$  – numer ostatniej strefy koordynacyjnej w wyrażeniu na  $\epsilon_a^{eff}$

$Rkoord$  – tablica przechowująca informacje o promieniach koordynacyjnych i liczbie węzłów w danej strefie koordynacyjnej.

```
//wyliczanie U, U1 (Viiii)
U = 0.0L; U1 = 0.0L;
for (i=0; i<Rozm_rW; i++)
for (j=0; j<Rozm_rW; j++)
for (k=0; k<=i; k++)
```

```

for (l=0; l<=j; l++)
{
    rij[0]=R*(rW[j].x-rW[i].x);
    rij[1]=R*(rW[j].y-rW[i].y);
    rij[2]=R*(rW[j].z-rW[i].z);
    rik[0]=R*(rW[k].x-rW[i].x);
    rik[1]=R*(rW[k].y-rW[i].y);
    rik[2]=R*(rW[k].z-rW[i].z);
    rjl[0]=R*(rW[l].x-rW[j].x);
    rjl[1]=R*(rW[l].y-rW[j].y);
    rjl[2]=R*(rW[l].z-rW[j].z);
    x = VijklAtGTOls(p->m,p->Gammaasa,p->Alphas,
rij,rik,rjl);
    x1 = x;

    if ( i<=Z && j<=Z )
    {
        if ( i==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
        if ( j==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
        if ( k==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
        if ( l==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
        if (k<i)
            x *= 2.0;
        if (l<j)
            x *= 2.0;
        U += x;
    }

    if ( i==0 )
        x1 *= bethal;
    else
        if ( i>=1 && i<=Z )
            x1 *= -gammal;
        else
            x1 *= delta1;

    if ( j==0 )
        x1 *= bethal;
    else
        if ( j>=1 && j<=Z )
            x1 *= -gammal;
        else
            x1 *= delta1;

    if ( k==0 )
        x1 *= bethal;
    else
        if ( k>=1 && k<=Z )
            x1 *= -gammal;
}

```

```

else
    x1 *= delta1;

if ( l==0 )
    x1 *= betha1;
else
if ( l>=1 && l<=Z )
    x1 *= -gamma1;
else
    x1 *= delta1;

if (k<i)
    x1 *= 2.0;
if (l<j)
    x1 *= 2.0;
U1 += x1;
}

//wyliczanie K, K1 (Vijij)
for (ii=0; ii<=NrOstStrefyKoor; ii++)
{
    K[ii] = 0.0L;
    K1[ii] = 0.0L;
}

for (ii=1; ii<=NrOstStrefyKoor; ii++)
{
    for (i=0; i<Rozm_rW; i++)
    for (j=0; j<Rozm_rW; j++)
    for (k=0; k<=i; k++)
    for (l=0; l<=j; l++)
    {
        rij[0]=R*(rW[j].x + WKoord[ii].x - rW[i].x);
        rij[1]=R*(rW[j].y + WKoord[ii].y - rW[i].y);
        rij[2]=R*(rW[j].z + WKoord[ii].z - rW[i].z);

        rik[0]=R*(rW[k].x - rW[i].x);
        rik[1]=R*(rW[k].y - rW[i].y);
        rik[2]=R*(rW[k].z - rW[i].z);

        rjl[0]=R*(rW[l].x - rW[j].x);
        rjl[1]=R*(rW[l].y - rW[j].y);
        rjl[2]=R*(rW[l].z - rW[j].z);

        x = VijklAtGT0ls(p->m,p->GammaSa,p->Alphas,
rij,rik,rjl);
        x1 = x;
    }
}

```

```

if ( i<=Z && j<=Z )
{
    if ( i==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
    if ( j==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
    if ( k==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;
    if ( l==0 ) x *= betha; else x *= -gamma;

    if (k<i)
        x *= 2;
    if (l<j)
        x *= 2;
    K[ii] += x;
}

if ( i==0 )
    x1 *= betha1;
else
if ( i>=1 && i<=Z )
    x1 *= -gamma1;
else
    x1 *= delta1;

if ( j==0 )
    x1 *= betha1;
else
if ( j>=1 && j<=Z )
    x1 *= -gamma1;
else
    x1 *= delta1;

if ( k==0 )
    x1 *= betha1;
else
if ( k>=1 && k<=Z )
    x1 *= -gamma1;
else
    x1 *= delta1;

if ( l==0 )
    x1 *= betha1;
else
if ( l>=1 && l<=Z )
    x1 *= -gamma1;
else
    x1 *= delta1;

if (k<i)
    x1 *= 2.0;
if (l<j)

```



```
        x1 *= 2.0;

        K1[ii] += x1;
    }
//jeżeli wartość całki K liczonej kwantowo odbiega od
//wartości klasycznej oddziaływania kulombowskiego o mniej
//niż 0,0001 Ry, to przerywam pętlę i...
    if ( fabs(K1[ii]-
2.0/(R*RKoord[ii].r))*RKoord[ii].n<0.0001 )
        break;
}

//... dla dalszych stref koordynacyjnych oddziaływanie
//kulombowskie liczę klasycznie
for (; ii<=NrOstStrefyKoor; ii++)
{
    K[ii] = 2.0/(R*RKoord[ii].r);
    K1[ii] = 2.0/(R*RKoord[ii].r);
}
}
```

## Literatura

- [1] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928); *ibid.* **111**, 426.
- [2] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [3] W. Pauli, *Z. Physik* **31**, 765 (1925).
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1953 (1929); *ibid.* **35**, 509 (1930).
- [5] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963).
- [6] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **277**, 237 (1964).
- [7] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **281**, 401 (1964).
- [8] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **285**, 542 (1965).
- [9] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **296**, 8 (1967).
- [10] J. Hubbard, *Prog. Roy. Soc. London A* **296**, 10 (1967).
- [11] E.H. Lieb, D.Mattis, *Phys. Rev.* **125**, 164 (1962).
- [12] F.H.L. Essler, H.Frahm, F.Göhhmann, A.Klümper, V.E.Korepin, *The one-dimensional Hubbard model* (Cambridge University Press, 2005).
- [13] M.C.Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963); *Phys. Rev.* **137**, A1726 (1965).
- [14] D.Vollhardt, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 99 (1984); D.Vollhardt, P.Wölfle, P.W.Anderson, *Phys. Rev B* **35**, 6703 (1987).
- [15] A.Georges, G.Kotliar, W.Krauth, M.J.Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [16] J.Spalek, R.Podsiadły, W.Wójcik, A.Rycerz, *Phys. Rev. B* **61**, 15676 (2000).
- [17] J.Spalek, A.Rycerz, *Phys. Rev. B* **64**, 161105 (2001); A.Rycerz, J.Spalek, *Eur. Phys. J. B* **40**, 153 (2004).
- [18] A.Rycerz, J.Spalek, *Phys. Rev. B* **65**, 035110 (2002).
- [19] A.Rycerz, *Physical properties and quantum phase transitions in strongly correlated electron systems from combined exact diagonalization – ab initio approach*, Ph.D Thesis, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, (2003); <http://th-www.if.uj.edu.pl/ztms>.
- [20] E.M.Görlich, J.Kurzyk, A.Rycerz, R.Zahorbeński, R.Podsiadły, W.Wójcik, J.Spalek, *Molecular Nanowires and Other Quantum Objects*, (A.S. Alexandrov et.al. eds.), Kluwer Academic Publisher, 355-375 (2004).
- [21] E.M.Görlich, *Properties of molecules and nanoscopic systems from the com-*

- bined exact diagonalization – ab initio approach*, Rozprawa Doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, (2004); wersja elektroniczna: <http://th-www.if.uj.edu.pl/ztms>.
- [22] R.Zahorbeński, *Properties of nanoclusters and the electron tunneling effects from the combined exact diagonalization – ab initio approach*. Rozprawa Doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, (2005); wersja elektroniczna: <http://th-www.if.uj.edu.pl/ztms>
- [23] J.Spałek, E.M.Görllich, A.Rycerz, R.Zahorbeński, *J.Phys.: Condens. Matter* **19** 25512 (2007); arXiv:cond-mat/0610815, (2006).
- [24] M. Born, J. R.Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927); N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Saunders, Phyladelphia, 1976).
- [25] A.L.Fetter, J.D.Walecka: *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
- [26] P.Jordan, E.Wigner, *Z.Physik* **47**, 631 (1928); L.I.Schiff, *Mechanika Kwantowa*, rozdz. 14, PWN, Warszawa (1997).
- [27] M.C.Gutzwiller, *Phys. Rev.* **134**, A923 (1964).
- [28] J.Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **30**, 275 (1963).
- [29] P.W.Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [30] H.Fijisava, T.Yokoya, T.Takahashi, S.Miyasaka, M.Kibun and H.Takagi, *Phys. Rev. B* **59**, 7358 (1999).
- [31] C.Kim, A.Y.Matsuura, Z.X.Shen, N.Montoyama, H.Eisaki, S.Uchida, T.Tohyama, S.Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4054 (1996).
- [32] A.Schwartz, M.Dressel, G.Gruner, V.Vescoli, L.Degiorgi, T.Giamarchi, *Phys. Rev. B* **58**, 1261 (1998).
- [33] D.Baeriswyl, D.K.Campbell, S.Mazumdar, w H.Keiss ed., *Conjugated Conducting Polymers* (Berlin: Springer, 1992).
- [34] H.Bethe, *Z. Phys.* **71**, 205 (1931).
- [35] C.N.Yang, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1312 (1967).
- [36] E.H.Lieb, F.Y.Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968); *Physica A*, **321**, 1(2003); arXiv:cond-mat/0207529, 2002
- [37] M.Gaudin, *Phys. Lett.* **24A**, 55 (1967).
- [38] C.N.Yang, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1312 (1967).

- [39] F.Woynarovich, *J.Phys. C* **15**, 85 (1982), *ibid.* **15**, 97 (1982); **16**, 5293 (1983); **16**, 6593 (1983).
- [40] M.C.Gutzwiller, *Phys. Rev.* **137**, A1726 (1965).
- [41] W.Metzner, D.Vollhardt, *Phys. Rev. B* **37**, 7382 (1988).
- [42] W.Metzner, D.Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989).
- [43] T.Ogawa, K.Kanda, T.Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* **53**, 614 (1975).
- [44] W.F.Brinkman, T.M.Rice, *Phys. Rev. B* **2**, 4302 (1970).
- [45] J.Spátek, A.M.Oleś, J.M.Honig, *Phys. Rev. B* **28**, 6802 (1983).
- [46] G.C.Wick, *Phys. Rev.* **96**, 1123 (1954).
- [47] P.Horsch, P.Fulde, *Z. Phys. B* **36**, 3360 (1971).
- [48] C.Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1976.
- [49] N.F.Mott, *Metal-Insulator Transition*, 2<sup>nd</sup> edition (Taylor and Francis, London, 1990); *Metal-Insulator Transitions*, ed. P.P.Edwards, C.N.R Rao, Taylor & Francis Publishers, (1995).
- [50] F.Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition*, (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1992).
- [51] K.A.Chao, J.Spátek, A.Oleś, *J. Phys. C* **10**, L271 (1977); *Phys. Rev.* **B18**, 3453 (1978).
- [52] J.Spátek, A.Datta, J.M.Honig, *Phys. Rev. B* **33**, 4891 (1986).
- [53] J.Spátek, A.Datta, J.M.Honig, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 728 (1987).
- [54] A.Datta, J.M.Honig, J.Spátek, *Phys Rev B* **44**, 8459 (1991).
- [55] J.Spátek, *Electronic structure: Fermi liquid theory*, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, edited by Franco Bassani et al. (Elsevier, Amsterdam, 2005), vol. **2**, 126-136 (2005).
- [56] P.W.Anderson, w *Solid-State Physics*, (eds. F.Seitz and F.Turnbull), Academic Press, San Diego, vol. **14**, pp. 99-214 (1963).
- [57] M.Takahashi, *Termodynamics of one-dimensional solvable model*. (Cambridge: Cambridge University Press, 1999) rozdz. 6.
- [58] P.Roman, *Advanced Quantum Theory. An Outline of the Fundamental Ideas*. rozdz. 1-7, Addison-Wesley Publishing Co. INC, Readin, Massachusetts (1965); S.S. Schweber, *An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory*, rozdz. 6, Evanston IL., Row, Peterson and Co. (1961).

- [59] J.Kurzyk, J.Spátek, W.Wójcik, *Acta Phys. Pol. A*, **111**, 603 (2007); *arXiv:0706.1266* (2007).
- [60] J.Kurzyk, J.Spátek, W.Wójcik, praca przygotowana do druku w *Phys. Rev. B*.
- [61] R.J.Jelitto, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 609 (1971).
- [62] M.Buchheit, P.D.Loly, *AJP* **40**, 289 (1972).
- [63] U.Wolff, *Nucl. Phys.* **B225**, 391 (1983).
- [64] L. van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
- [65] F.Bassani, F.Pastori, G.Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Pergamon Press. (1975).
- [66] J.E.Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668 (1929).
- [67] W.J.Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [68] R.Ahlrichs, R.P.Taylor, *J.Chem.Phys.*, **78**, 315 (1981).
- [69] J.Andzelm, M.Klobukowski, E.Radzio-Andzelm, Y.Saski, H.Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (S.Huzinaga editor), Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [70] M.Kollar, D.Vollhardt, *Phys. Rev. B* **65**, 155121 (2002).
- [71] G.Kotliar, A.E.Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1362 (1986); J.Spátek, W.Wójcik *The Proceedings of the XVII-th Taniguchi Symposium: "Spectroscopy of the Mott Insulators and Correlated Metals"*; rozdział w woluminie wydanym przez Springer Series in Solid State Sciences, vol. **119**, pp. 41 - 65 (1995).
- [72] H.Shiba, *Phys. Rev. B* **6**, 930 (1972).
- [73] R.M.White, *Kwantowa teoria magnetyzmu*, PWN, Warszawa 1979.
- [74] J.Spátek, *Eur. J. Phys.* **21**, 511 (2000).
- [75] J.Spátek, *J. Sol. Stat. Chem.* **88**, 70 (1990).
- [76] Z. Gulácsi, M. Gulácsi, B.Jankó, *Phys. Rev. B* **47**, 4168 (1993); Z. Gulácsi, M. Gulácsi, *Phys. Rev. B* **44** 1475 (1991).
- [77] W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, *Numerical Recipes in C*. Press Syndicate of the University of Cambridge, (1996).
- [78] M.Continentino, *Quantum Scaling in Many-Body Systems*, World Scientific Lecture Notes in Physics, World Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd. vol. **67** (2001).

- [79] J.Fernández Rico, J.J. Fernández, I.Ema, R.López, G.Ramírez, *Inter. J. Quan. Chem.* **78**, 83 (2000).
- [80] J.Carmelo, D.Baeriswyl, *Phys. Rev. B* **37**, 7541 (1988).
- [81] D.Baeriswyl, J.Carmelo, and A.Luther, *Phys. Rev. B* **33**, 7247 (1986); *ibid.* **34**, 8976(E) (1986).