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

Adam Rycerz

Ścisła diagonalizacja hamiltonianu oddziałujących fermionów na sieci z jednoczesną optymalizacją ich funkcji falowych jednocząstkowych

> Praca magisterska wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. Józefa Spałka

Kraków, 22 maja 2000

Streszczenie

Przedstawiono nową metodę optymalizacji bazy jednocząstkowej dla ściśle rozwiązywalnych układów silnie skorelowanych fermionów a także jej zastosowanie dla molekuły H₂ oraz krótkich łańcuchów liniowych zawierających $N = 3 \div 10$ atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi. W tym celu wprowadzono najpierw zrenormalizowane równanie falowe dla pojedynczej cząstki w środowisku oddziaływujących cząstek. Wykazano, że przybliżenie, w którym uwzględniamy tylko oddziaływania najbliższych sąsiadów prowadzi do niefizycznego zachowania (kolapsu) łańcucha dla wartości stałej sieci $R/a_0 \approx 3$; zachowanie to znika po uwzględnieniu w hamiltonianie pozostałych oddziaływań (wszystkich całek dwucentrowych). Stan podstawowy układu opisanego tak rozszerzonym hamiltonianem okazał się metalem dla $R/a_0 \approx 2$ i izolatorem antyferromagnetycznym dla większych wartości. Skonstruowano model uwzględniający dimeryzację łańcucha liniowego i wykazano znikomy wpływ tego zjawiska na stan podstawowy dla łańcuchów o długości N > 6. Zaproponowana metoda może być zastosowana do badania silnie skorelowanych stanów elektronów w kropkach kwantowych i innych niskowymiarowych, ściśle rozwiązywalnych układach w przestrzeni Focka.

Spis treści

1	Wprowadzenie	3	
2	Metoda optymalizacji bazy jednocząstkowej2.1Układ elektronów na sieci: hamiltonian2.2Optymalizacja bazy jednocząstkowej: przypadek ogólny2.3Układy translacyjnie niezmiennicze2.4Duże układy i przypadek temperatur skończonych2.5Zastosowania w tej pracy	5 6 7 9 10	
3	Przykład: molekuła H2 3.1 Baza funkcji Wanniera 3.2 Hamiltonian 3.3 Energie własne 3.4 Wyniki numeryczne i dyskusja	12 12 12 14 16	
4	Lańcuch jednowymiarowy: przybliżenie najbliższych sąsiadów4.1Baza funkcji Wanniera4.2Hamiltonian4.3Wyniki numeryczne i dyskusja	24 24 24 26	
5	 Lańcuch jednowymiarowy: model rozszerzony 5.1 Baza dokładnych funkcji Wanniera dla modelu jednopasmowego . 5.2 Hamiltonian	37 37 38 40 42	
6	Dimeryzacja6.1Baza dokładnych funkcji Wanniera6.2Hamiltonian6.3Wyniki numeryczne i dyskusja	55 55 57 58	
7	Fazy magnetyczne i przejście metal-izolator7.1 Parametry porządku dla łańcucha liniowego7.2 Wyniki numeryczne i dyskusja	65 65 66	
8	Podsumowanie, uwagi końcowe	73	
Po	odziękowania	74	
Uz	Uzupełnienia		
\mathbf{A}	Zrenormalizowane równanie falowe dla modelu jednopasmowego	75	

В	Atomowe jednostki energii	77
С	Parametry jednocząstkowe hamiltonianu w bazie atomowej	78
D	Numeryczne wyznaczanie stanu podstawowego metodami ścisłej diagonalizacji	81
Lit	teratura	84

1 Wprowadzenie

Opis kwantowy układów skorelowanych fermionów jest jednym z kluczowych problemów współczesnej fizyki teoretycznej materii skondensowanej. Chodzi tutaj o tak interesujące materiały jak nadprzewodniki wysokotemperaturowe, układy z przejściem metal - izolator i układy z ciężkimi fermionami [1], opis ułamkowego kwantowego efektu Halla czy też stanu skondensowanego ³He. Można również oczekiwać zastosowań astrofizycznych, w opisie gwiazd neutronowych i innych form plazmy kwantowej (jak plazma kwarkowo-gluonowa) w sytuacji, gdy podejście perturbacyjne zawodzi.

W wielu przypadkach zaobserwowano interesujące podobieństwo zjawisk obserwowanych doświadczalnie, w tym kwantowych przejść fazowych, do zachowania prostych modeli kwantowych elektronów na sieci takich, jak na przykład model Hubbarda [2], t-J [3], Kondo [4], czy też model Andersona [5]. Wszystkie te modele zawierają parametry mikroskopowe, takie jak całka przeskoku t(ewentualnie z całką hybrydyzacji V), oddziaływanie kulombowskie na węźle U, międzywęzłowe K oraz całka wymiany J. Wszystkie te parametry są funkcjonałami określonymi na jednocząstkowych funkcjach bazowych, dla których konstruujemy przestrzeń Focka i wyprowadzamy hamiltoniany poszczególnych modeli w reprezentacji drugiego kwantowania. Energia stanu podstawowego układu jest zwykle rozważana jako funkcja tych parametrów. W takim ujęciu otrzymane zostały ścisłe rozwiązania jednowymiarowego modelu Hubbarda [6], modeli domieszki Kondo i Andersona [7] oraz jednowymiarowej sieci Kondo [8]. Doprowadziło to do interesujących wniosków, na przykład takiego, że stan podstawowy łańcucha Hubbarda z jednym elektronem przypadającym na atom jest izolatorem Motta dla dowolnie małych wartości U/t. Wyniku tego nie można otrzymać w ramach rachunku zaburzeń. Są również prowadzone rachunki numeryczne, metodami ścisłej diagonalizacji, dla układów skończonych z periodycznymi warunkami brzegowymi, jak na przykład płaszczyzny CuO₂ w nadprzewodniku wysokotemperaturowym [12].

Standardowe podejście do układów skorelowanych fermionów polega na badaniu własności stanu podstawowego w zależności od parametrów bezwymiarowych, np. t/U, K/U, przyjmowanych jako zadane. Warunkiem jest oczywiście maksymalne uproszczenie modelu, czyli zaniedbanie parametrów, które uważamy za małe lub nieistotne dla fizyki rozważanego problemu. Pozwala to sporządzić diagram fazowy i porównywać wyniki dla poszczególnych obszarów fizycznych z doświadczeniem. Nasuwa się naturalne pytanie, czy nie można by rozważać energii stanu podstawowego E_G jako funkcjonału określonego bezpośrednio na funkcjach bazowych i optymalizować bazy jednocząstkowej? Pozwoliłoby to rozważać własności układu wyłącznie jako funkcje jego parametrów geometrycznych (w najprostszej wersji: po prostu stałej sieci R), zaś hamiltonian mógłby zawierać w zasadzie dowolnie dużo wyrazów, np. opisujących oddziaływania dalszych sąsiadów. Ograniczenia wynikają z faktu, że baza jednocząstkowa musi być opisana przez skończoną liczbę parametrów wariacyjnych, które mają być optymalizowane dla zadanego R (w najprostszej wersji takim parametrem jest tylko rozmiar orbity funkcji atomowej typu 1s), oraz z konieczności, zwykle numerycznego, wyliczania całek dla zadanej bazy jednocząstkowej.

Takie podejście, przedstawione w artykule [9] zostanie krótko opisane w następnym rozdziale. Przedstawimy także jego nieco zmodyfikowaną, w stosunku do artykułu [9] wersję dla ogólnej klasy wariacji funkcji atomowej w modelu jednopasmowym, wraz z uogólnieniem na przypadek temperatur skończonych. W Rozdziale 3 opiszemy zastosowanie [9] metody do modelu molekuły H_2 traktowanej jako zagadnienie dwucentrowe [19].

Rozdziały 4-7 zawierają oryginalne wyniki numeryczne autora dla skończonych łańcuchów jednowymiarowych z periodycznymi warunkami brzegowymi. W szczególności, zostanie przedstawione niefizyczne zachowanie układu (kolaps dla małych stałych sieci), które pojawia się w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, tj. gdy zaniedbujemy zarówno całki przekrywania, jak i wyrazy w hamiltonianie odpowiadające dalszym sąsiadom w łańcuchu (por. Rozdział 4). Następnie pokażemy, że zachowanie to zmienia się po uwzględnieniu dalszych sąsiadów (por. Rozdział 5). Na koniec, wprowadzony zostanie model ogólniejszy, w którym uwzględniono możliwość dimeryzacji, czyli łączenia się par atomów łańcucha w stany typu cząsteczki (por. Rozdział 6), a także opis uporządkowania magnetycznego łańcuchów z oddziaływaniami dalszych sąsiadów oraz przejścia metal - izolator w tych układach (Rozdział 7).

Podsumowując, głównym celem pracy jest dyskusja ścisłego rozwiązania modelu jednopasmowego silnie skorelowanych elektronów w skończonym łańcuchu liniowym z periodycznymi warunkami brzegowymi, z uwzględnieniem oddziaływań parowych pomiędzy wszystkimi atomami. Procedura ta jest dodatkowo wzbogacona o optymalizację dokładnych jednocząstkowych funkcji Wanniera zaproponowaną w pracy [9]. W wyniku takiej optymalizacji otrzymujemy fundamentalne charakterystyki układu, takie jak energia stanu podstawowego czy funkcje korelacji, w zależności od odległości między atomami (czyli stałej sieci R), a nie tylko w funkcji parametrów mikroskopowych. Także parametry mikroskopowe, takie jak t, U, K itp. są otrzymywane w funkcji stałej sieci R.

2 Metoda optymalizacji bazy jednocząstkowej

2.1 Układ elektronów na sieci: hamiltonian

Rozważania układów oddziaływujących fermionów rozpoczynamy od koncepcji spinorowych operatorów pola, które dla zupełnej, ortonormalnej bazy jednocząstkowej $\{w_i(\mathbf{r})\chi_{\sigma}\}$ są zdefiniowane następująco:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma} w_i(\mathbf{r}) \chi_{\sigma} a_{i\sigma}, \qquad (2.1)$$

gdzie funkcje spinowe są zdefiniowane w zwykły sposób z globalną osią kwantowania jako:

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix};$$
(2.2)

zaś $a_{i\sigma}$ jest operatorem anihilacji cząstki w stanie $|i\sigma\rangle$. Hamiltonian dla układu oddziaływujących fermionów, zapisany za pomocą operatorów pola (2.1), ma postać:

$$\mathcal{H} = \int d^3 \mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1).$$
(2.3)

Zamiast rozważać problem w dowolnej bazie zupełnej $\{w_i(\mathbf{r})\chi_{\sigma}\}$ możemy zastosować podejście wariacyjne: w pierwszym kroku znaleźć szczególną bazę, w której hamiltonian (2.3) jest rozwiązywalny ściśle, a następnie zoptymalizować wyjściową bazę $\{w_i(\mathbf{r})\}$. Na tym dodatkowym kroku polega główna idea metody *optymalizacji bazy jednocząstkowej*, zaproponowanej w artykule [9].

W przypadku układu oddziaływujących elektronów na sieci, w przybliżeniu nierelatywistycznym, człony jedno- i dwucząstkowy hamiltonianu w reprezentacji pierwszego kwantowania wyrażają się wzorami:

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}), \qquad V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \qquad (2.4)$$

gdzie $U(\mathbf{r})$ jest potencjałem periodycznym wytworzonym przez jony sieci krystalicznej. Ponieważ operatory (2.4) są z założenia niezależne od spinu, hamiltonian (2.3) można zapisać w równoważnej postaci:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \sum_{\sigma} \left(a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} a_{k\sigma} + a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} a_{l\bar{\sigma}} a_{k\sigma} \right), \qquad (2.5)$$

gdzie $t_{ij} = \langle w_i | T | w_j \rangle$ jest całką przeskoku (hoppingu) elektronu dla funkcji bazowych scentrowanych, odpowiednio, na atomie *i*-tym i *j*-tym, zaś $V_{ijkl} = \langle w_i w_j | V | w_k w_l \rangle$ - elementem macierzowym ich oddziaływania kulombowskiego.

2.2 Optymalizacja bazy jednocząstkowej: przypadek ogólny

Obliczenie wartości oczekiwanej hamiltonianu (2.5) pozwala zapisać wzór na energię stanu podstawowego:

$$E_G \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{ij} t_{ij} C_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} C_{ijkl} = E_1 + E_2, \qquad (2.6)$$

gdzie wprowadzono jedno- i dwucząstkowe funkcje korelacji:

$$C_{ij} = \sum_{\sigma} \left\langle a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} \right\rangle, \qquad C_{ijkl} = \sum_{\sigma} \left\langle a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} a_{k\sigma} + a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} a_{l\bar{\sigma}} a_{k\sigma} \right\rangle.$$
(2.7)

W standardowym ujęciu modeli skorelowanych fermionów elementy t_{ij} i V_{ijkl} traktowane są jako zadane stałe, które określają podstawowe obszary fizyczne modelu: granicę metaliczną dla $|E_1| >> E_2$, obszar silnie skorelowany (lub izolator w przypadku połówkowego wypełnienia pasma) dla $|E_1| << E_2$ oraz układ z przejściem metal-izolator (typu Motta) dla $|E_1| \approx E_2$. Kluczowa rola korelacji elektronowych w obszarze pośrednim była szeroko dyskutowana w [10]. W dalszych rozważaniach układem skorelowanych elektronów nazywamy układ, dla którego funkcje korelacji C_{ijkl} mają nietrywialny charakter, tzn. opis w przybliżeniu Hartree-Focka jest podejściem nierealistycznym.

W przypadku metody optymalizacji bazy jednocząstkowej funkcje korelacji zdefiniowane wzorami (2.7) rozważamy jako funkcje parametrów mikroskopowych $C_{ij}\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$ i $C_{ijkl}\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$, zatem pośrednio jako funkcjonały określone na funkcjach bazowych $\{w_i(\mathbf{r})\}$. W ten sposób energia stanu podstawowego E_G również staje się funkcjonałem bazy jednocząstkowej $\{w_i(\mathbf{r})\}$. Formalnie, problem sprowadza się teraz do minimalizacji funkcjonału:

$$\mathcal{F}[w_i] = E_G[w_i] - \sum_{\substack{ij\\i \le j}} \lambda_{ij} \left(\int d^3 \mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right), \qquad (2.8)$$

gdzie λ_{ij} są mnożnikami Lagrange'a określanymi
 $a\ posteriori$ tak, aby warunki:

$$\int d^3 \mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \tag{2.9}$$

były spełnione. Układ (2.9) stanowi N(N+1)/2 niezależnych warunków. Różniczkując funkcjonał (2.8) otrzymujemy równania wariacyjne:

$$\frac{\delta E_G[w_i]}{\delta w_n(\mathbf{r})} - \sum_{i \le n} \lambda_{in} w_i^*(\mathbf{r}) = 0, \qquad (2.10)$$

gdzie definicja pochodnej wariacyjnej jest prostym uogólnieniem standardowej [11] na przypadek funkcjonału określonego na układzie funkcji $\{w_i(\mathbf{r})\}$:

$$\frac{\delta \mathcal{F}[w_i(\mathbf{r})]}{\delta w_n(\mathbf{r}_0)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{\mathcal{F}[w_i(\mathbf{r}) + \epsilon \delta_{in} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] - \mathcal{F}[w_i(\mathbf{r})]}{\epsilon}.$$
 (2.11)

Po podstawieniu wzoru (2.6) równania (2.10) można zapisać jawnie:

$$\frac{\delta}{\delta w_n(\mathbf{r})} \left(\sum_{ij} t_{ij} C_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} C_{ijkl} \right) - \sum_{i \le n} \lambda_{in} w_i^*(\mathbf{r}) = 0.$$
(2.12)

Równanie to nazywamy *zrenormalizowanym równaniem falowym*, gdyż funkcje falowe jednocząstkowe są wyznaczane dla stanu uwzględniającego oddziaływanie pomiędzy cząstkami.

W sytuacjach, gdy znamy analityczne wyrażenie na energię stanu podstawowego jako funkcję parametrów mikroskopowych $E_G\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$, możliwe jest jawne wyprowadzenie równań różniczkowo - całkowych na funkcje bazowe $\{w_i(\mathbf{r})\}$:

$$\sum_{ij} \frac{\partial E_G}{\partial t_{ij}} \Big|_{\{t_{i'j'}[w_{n'}], V_{i'j'k'l'}[w_{n'}]\}} \frac{\delta t_{ij}}{\delta w_n(\mathbf{r})} + \sum_{ijkl} \frac{\partial E_G}{\partial V_{ijkl}} \Big|_{\{t_{i'j'}[w_{n'}], V_{i'j'k'l'}[w_{n'}]\}} \frac{\delta V_{ijkl}}{\delta w_n(\mathbf{r})} - \sum_{i \le n} \lambda_{in} w_i^*(\mathbf{r}) = 0.$$
(2.13)

Kilka przykładów zastosowań tej metody (molekuła H₂, łańcuch Hubbarda, jon H⁻ i atom He) zostało omówionych w artykule [9]; nie będą one przedmiotem dalszych rozważań w tej pracy. Zamiast tego, skupimy się na ścisłym opisie krótkich łańcuchów.

2.3 Układy translacyjnie niezmiennicze

W przypadku modeli nierozwiązywalnych analitycznie należy zastanowić się najpierw nad konstrukcją wyjściowej bazy jednocząstkowej. Interesującej możliwości dostarcza *metoda ciasnego wiązania*. Dla układów jednopasmowych i translacyjnie niezmienniczych funkcje Blocha, zdefiniowane wzorem:

$$\Phi_{\mathbf{q}} = \frac{\mathcal{N}_{\mathbf{q}}}{N^{1/2}} \sum_{j} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{j}} \Psi_{j}, \qquad (2.14)$$

tworzą bazę ortonormalną ze współczynnikami normalizacyjnymi:

$$\mathcal{N}_{\mathbf{q}} = \left(\sum_{j} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{i})} S_{ij}\right)^{-1/2}, \qquad (2.15)$$

gdzie $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$ są całkami przekrywania dla funkcji atomowych $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ (na ogół nieortogonalnych), zaś $\{\mathbf{R}_i\}$ - położeniami nieruchomych jonów sieci. Funkcje Wanniera, zdefiniowane jako transformaty Fouriera funkcji Blocha, można wówczas łatwo wyrazić przez funkcje atomowe w postaci:

$$w_i(\mathbf{r}) = \sum_j \beta_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}), \quad \text{przy czym:} \quad \beta_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \mathcal{N}_{\mathbf{q}}.$$
 (2.16)

Z uwagi na translacyjną niezmienniczość zagadnienia, funkcje atomowe rozważamy dalej w postaci $\Psi_i(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Wówczas energia stanu podstawowego staje się funkcjonałem tylko jednej funkcji atomowej: $E_G = E_G[\Psi]$. Ta okoliczność upraszcza znacznie zagadnienie wariacyjne (2.10), tym bardziej, że nie trzeba już wprowadzać mnożników Lagrange'a λ_{ij} : konstrukcja funkcji Wanniera (2.15-2.16) automatycznie zapewnia spełnienie warunków (2.9).

W przypadku układów rozwiązywalnych analitycznie [9] równania różniczkowo - całkowe (2.13) redukują się do jednego:

$$\sum_{\substack{ij\\i'j'}} \frac{\partial E_G}{\partial t_{ij}} \frac{\partial t_{ij}}{\partial t'_{i'j'}} \frac{\delta t'_{i'j'}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} + \sum_{\substack{ijkl\\i'j'k'l'}} \frac{\partial E_G}{\partial V_{ijkl}} \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial V'_{i'j'k'l'}} \frac{\delta V'_{i'j'k'l'}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = 0, \qquad (2.17)$$

gdzie $t'_{ij} = \langle \Psi_i | T | \Psi_j \rangle$ oraz $V'_{ijkl} = \langle \Psi_i \Psi_j | T | \Psi_k \Psi_l \rangle$ są elementami macierzowymi w bazie atomowej (t_{ij} , V_{ijkl} były odpowiednimi wielkościami w bazie Wanniera), zaś pochodną wariacyjną funkcjonału określonego na funkcji atomowej $\Psi(\mathbf{r})$ definiujemy standardowo [11]:

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\Psi(\mathbf{r})]}{\delta \Psi(\mathbf{r}_0)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{\mathcal{F}[\Psi(\mathbf{r}) + \epsilon \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] - \mathcal{F}[\Psi(\mathbf{r})]}{\epsilon}.$$
(2.18)

Jawną postać pochodnych $\delta t'_{ij}/\delta \Psi(\mathbf{r})$ oraz $\delta V'_{ijkl}/\delta \Psi(\mathbf{r})$ podano w Uzupełnieniu A. Należy podkreślić, że równanie (2.17) reprezentuje wtedy dodatkową minimalizację energii stanu podstawowego, która wyraża energię najniższego stanu własnego dla zadanej odległości międzyatomowej R.

W przypadku ogólnym równanie (2.17) stanowi dogodny punkt wyjścia do analizy numerycznej zagadnienia. W tym celu rozważamy funkcję atomową $\Psi(\mathbf{r})$ zależną od skończonej (ale teoretycznie dowolnie dużej) liczby parametrów wariacyjnych. Wygodnie jest wybrać taką parametryzację, aby funkcjonały $t'_{ij}[\Psi]$, $V'_{ijkl}[\Psi]$ można było obliczać analitycznie (lub metodami numerycznymi o niskiej złożoności obliczeniowej). Wyrazy $\partial t_{ij}/\partial t'_{i'j'}$, $\partial V_{ijkl}/\partial V'_{i'j'k'l'}$ są wielomianami, odpowiednio drugiego i czwartego stopnia (por. Uzupełnienie A), współczynników β_{ij} rozwinięcia funkcji Wanniera na funkcje atomowe (2.16).

Dla małych układów możemy obliczać energię stanu podstawowego w funkcji parametrów mikroskopowych $E_G\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$ metodami ścisłej diagonalizacji [12]. W przypadku małej liczby parametrów wariacyjnych funkcji $\Psi(\mathbf{r})$ wygodnie jest rozważać bezpośrednio funkcjonał $E_G[\Psi]$ i minimalizować go numerycznie ze względu na parametry wariacyjne, z pominięciem równania (2.17). Jednak, gdy liczba parametrów jest duża, a dokładniej większa od liczby parametrów mikroskopowych $\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$, równanie (2.17) pozwala znacznie uprościć obliczenia: możemy skorzystać z wyrażeń analitycznych na $\delta t'_{ij}/\delta \Psi(\mathbf{r})$ oraz $\delta V'_{ijkl}/\delta \Psi(\mathbf{r})$ (symbol pochodnej funkcjonalnej jest tutaj traktowany umownie, chodzi o różniczkowanie po komplecie parametrów wariacyjnych) i obliczać numerycznie tylko stosunkowo niewielką liczbę pochodnych: $\partial E_G/\partial t_{ij}$, $\partial E_G/\partial V_{ijkl}$. Sytuacja taka ma miejsce, gdy jako parametry wariacyjne funkcji $\Psi(\mathbf{r})$ potraktujemy np. jej wartości w punktach na siatce przestrzennej.

2.4 Duże układy i przypadek temperatur skończonych

Dla większych układów do wyznaczania numerycznego $E_G\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$ można zastosować metodę grupy renormalizacji macierzy gęstości [13]. Z kolei, w przypadku skończonych temperatur i układów w stanie równowagi cieplnej z termostatem można używać kwantowych metod Monte Carlo [14], które były z powodzeniem stosowane do modeli Hubbarda, Andersona i innych [15]. W ostatnim przypadku szczególnie prosto rozwiązuje się problem różniczkowania po parametrach mikroskopowych $\{t_{ij}, V_{ijkl}\}$. Mówiąc ściśle, przedstawione poniżej rozumowanie dotyczy zespołu kanonicznego, czyli sytuacji, gdy liczba N_e elektronów w układzie jest ustalona. W razie potrzeby można je łatwo uogólnić na wielki zespół kanoniczny, czyli przypadek układu wymieniającego elektrony z termostatem o potencjale chemicznym μ . W tym miejscu nie będziemy jednak tego robić, gdyż chcemy wyłącznie pokazać, że rozszerzenie metody na przypadek temperatur skończonych jest łatwe.

Dla ustalonego T > 0, w przypadku zespołu kanonicznego, musimy minimalizować funkcjonał energii swobodnej:

$$F[\Psi] = -\frac{1}{\beta} \ln Z[\Psi] = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\operatorname{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \right), \qquad (2.19)$$

gdzie $\beta = 1/k_B T$ zaś hamiltonian \mathcal{H} jest zdefiniowany wzorem (2.5) i zależy od parametrów mikroskopowych $\{t_{ij}[\Psi], V_{ijkl}[\Psi]\}$. Różniczkując funkcjonalnie wzór (2.19) otrzymujemy:

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = Z^{-1} \sum_{\substack{ij\sigma\\i'j'}} \operatorname{Tr} \left(e^{-\beta \mathcal{H}} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} \right) \frac{\partial t_{ij}}{\partial t_{i'j'}'} \frac{\delta t_{i'j'}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} + \frac{1}{2} Z^{-1} \sum_{\substack{ijkl\sigma\\i'j'k'l'}} \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta \mathcal{H}} \left(a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} a_{k\sigma} + a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} a_{l\bar{\sigma}} a_{k\sigma} \right) \right] \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial V_{i'j'k'l'}'} \frac{\delta V_{i'j'k'l'}'}{\delta \Psi(\mathbf{r})}. \quad (2.20)$$

Przyrównując (2.20) do zera i wprowadzają oznaczenie $\langle \langle \mathcal{A} \rangle \rangle$ dla średniej operatora \mathcal{A} po zespole kanonicznym otrzymujemy odpowiednik równania (2.17) dla skończonych temperatur:

$$\sum_{\substack{ij\sigma\\i'j'}} \left\langle \left\langle a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} \right\rangle \right\rangle \frac{\partial t_{ij}}{\partial t'_{i'j'}} \frac{\delta t'_{i'j'}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl\sigma\\i'j'k'l'}} \left\langle \left\langle a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} a_{k\sigma} + a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} a_{l\bar{\sigma}} a_{k\sigma} \right\rangle \right\rangle \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial V'_{i'j'k'l'}} \frac{\delta V'_{i'j'k'l'}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = 0.$$
(2.21)

Średnie temperaturowe w równaniu (2.21) są wielkościami, które w symulacjach typu kwantowe Monte Carlo otrzymujemy bezpośrednio, tj. bez wyznaczania stanów własnych hamiltonianu, z tego powodu metody Monte Carlo wydają się optymalne dla rozważań układów w temperaturach skończonych. W zastosowaniach zaobserwowano jednak tzw. problem znaku [16], który silnie ogranicza stosowalność metody w niskich temperaturach i przy interesujących fizycznie gęstościach. Dodatkowo, średnie w równaniu (2.21) otrzymywane z symulacji typu kwantowe Monte Carlo podlegają oczywiście fluktuacjom, które są szczególnie duże w pobliżu przejść fazowych drugiego rodzaju, jak na przykład przejścia magnetyczne. Opracowano algorytmy pozwalające otrzymać w takich sytuacjach poprawne wyniki w skończonym czasie [17], nie da się jednak uniknąć istotnego wzrostu złożoności obliczeniowej problemu w pobliżu punktów krytycznych.

Interesującą alternatywą dla *kwantowych metod Monte Carlo* wydaje się *klastrowy rachunek zaburzeń* [18]. Możliwe jest również uogólnienie metod *grupy renormalizacji macierzy gęstości* na przypadek temperatur skończonych [13].

2.5 Zastosowania w tej pracy

Celem pracy jest zastosowanie metody *optymalizacji bazy jednocząstkowej* do przykładowych modeli skorelowanych elektronów, które na ogół nie są rozwiązywalne analitycznie, jak modele rozważane w artykule [9]. Rozważane są zagadnienia stabilności sieci, w tym stabilności sieci jednowymiarowej ze względu na dimeryzację i jej drgania zerowe, a także charakterystyki stanu podstawowego układu, takie jak uporządkowanie magnetyczne lub jego brak oraz istnienie fazy metalicznej. Z tego punktu widzenia rozważanie stabilności bardzo dużych układów nie jest szczególnie ważne i metody oparte na ścisłej diagonalizacji wydają się dostarczać podstawowej informacji.

W pracy rozważamy skończone układy atomów wodoru, dla których elementy macierzowe t_{ij} , V_{ijkl} są najprostsze do wyliczenia. Jako funkcje atomowe $\Psi_j(\mathbf{r})$, scentrowane na atomie o współrzędnej \mathbf{R}_j , przyjmujemy w dalszych częściach funkcje typu 1s:

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}.$$
(2.22)

Dla łańcucha skończonego liczba funkcji bazowych $\{w_i(\mathbf{r})\}$ (związanych z $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ wzorami (2.16)) jest równa liczbie atomów N w sieci. Mamy zatem do czynienia również ze skończenie wymiarową przestrzenią Focka stanów bazowych układu wielocząstkowego: wymiar pełnej przestrzeni Focka układu wynosi 4^N , liczbę tę można jednak znacznie zredukować wykorzystując symetrię (por. Uzupełnienie D). Pozwala to na skonstruowanie reprezentacji macierzowej hamiltonianu (2.5), a następnie otrzymanie, metodami numerycznymi algebry liniowej, stanu podstawowego i jego energii E_G . Opisaną procedurę ścisłej diagonalizacji można powtarzać dla różnych wartości parametru α , który jest tutaj parametrem wariacyjnym, gdyż szukamy takiej wartości $\alpha = \alpha_{\min},$ dla której $E_G(\alpha)$ osiąga minimum globalne.

Zaczniemy od przedstawienia praktycznej realizacji tego schematu dla przykładu rozwiązywalnego analitycznie: molekuły H₂. Przykład ten był jednym z testów poprawności metody w dalszych częściach pracy, w których rozważamy układy liczące $N = 2 \div 10$ atomów.

3 Przykład: molekuła H_2

3.1 Baza funkcji Wanniera

Metoda opisana w Rozdziale 2 jest szczególnie prosta w przypadku rozważania cząsteczki wodoru. Mamy tutaj tylko dwie funkcje atomowe typu 1s (2.22). Możemy zatem zbudować z nich dwie ortonormalne funkcje Wanniera, zlokalizowane na poszczególnych atomach. Z uwagi na symetrię problemu względem odbicia przestrzennego, która zastępuje tutaj symetrię translacyjną dyskutowaną w Rozdziale 2, postać funkcji Wanniera jest następująca:

$$w_1 = \beta (\Psi_1 - \gamma \Psi_2), \quad w_2 = \beta (\Psi_2 - \gamma \Psi_1).$$
 (3.1)

Współczynniki β i γ wyznaczamy z warunków ortonormalności bazy:

$$0 = \langle w_1 | w_2 \rangle = \beta^2 \langle \Psi_1 - \gamma \Psi_2 | \Psi_2 - \gamma \Psi_1 \rangle = \beta^2 \left(S - 2\gamma + \gamma^2 S \right), \qquad (3.2)$$

gdzie $S = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right), R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$. Stąd otrzymujemy współczynnik superpozycji funkcji falowych w postaci:

$$\gamma_{\pm} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - S^2}}{S}.$$
(3.3)

Spośród znalezionych rozwiązań (3.3) tylko γ_{-} ma właściwe zachowanie asymptotyczne: $\gamma_{-}(S \to 0) \approx \frac{S}{2} \to 0$ (żądamy, aby dla odległych atomów funkcje Wanniera przechodziły w funkcje atomowe). Podobnie, z warunku $\langle w_i | w_i \rangle = 1$ otrzymujemy parametr β . Stąd, ostatecznie:

$$\gamma = \frac{S}{1 + \sqrt{1 - S^2}}, \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - S^2}}{1 - S^2}\right)^2. \tag{3.4}$$

3.2 Hamiltonian

Ogólny hamiltonian dla układu elektronów na sieci z oddziaływaniem kulombowskim (2.5) redukuje się w przypadku zagadnienia dwucentrowego do postaci:

$$\mathcal{H} = \epsilon_{a}(n_{1} + n_{2}) + U(n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}) + \left(K - \frac{1}{2}J\right)n_{1}n_{2} - 2JS_{1}^{z}S_{2}^{z} + + \sum_{\sigma} \left[t + V(n_{1\bar{\sigma}} + n_{2\bar{\sigma}})\right] \left(a_{1\sigma}^{\dagger}a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^{\dagger}a_{1\sigma}\right) - J\left(S_{1}^{+}S_{2}^{-} + S_{2}^{+}S_{1}^{-}\right) + + J\left(a_{1\uparrow}^{\dagger}a_{1\downarrow}^{\dagger}a_{2\downarrow}a_{2\uparrow} + a_{2\uparrow}^{\dagger}a_{2\downarrow}^{\dagger}a_{1\downarrow}a_{1\uparrow}\right).$$
(3.5)

Poniżej zdefiniowano wszystkie całki dwucentrowe występujące w hamiltonianie (3.5):

$$\epsilon_a = t_{ii}, \qquad t_{ij} = \int d^3 \mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}); \qquad (3.6)$$

$$U = K_{ii} = V_{iiii}, \qquad K_{ij} = V_{ijij} = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 |w_i(\mathbf{r}_1)|^2 V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |w_j(\mathbf{r}_2)|^2; \quad (3.7)$$

$$J_{ij} = V_{ijji} = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 w_i^*(\mathbf{r}_1) w_j^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_j(\mathbf{r}_1) w_i(\mathbf{r}_2) = V_{iijj}; \qquad (3.8)$$

$$V_{ij} = V_{iiij} = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 w_i^*(\mathbf{r}_1) w_i^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) w_i(\mathbf{r}_1) w_j(\mathbf{r}_2).$$
(3.9)

Wprowadzono także operatory liczby cząstek w stanie $|i\sigma\rangle$ oraz $|i\rangle \equiv |w_i(\mathbf{r})\rangle$:

$$n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}, \qquad n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}; \qquad (3.10)$$

a także operator spinu dla cząstki w stanie $|i\rangle$:

$$\mathbf{S}_{i} = \left(S_{i}^{+}, S_{i}^{-}, S_{i}^{z}\right) = \left(a_{i\uparrow}^{\dagger}a_{i\downarrow}, a_{i\downarrow}^{\dagger}a_{i\uparrow}, (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})/2\right).$$
(3.11)

Oczywiście, w przypadku cząsteczki i, j = 1, 2, co uzasadnia wprowadzenie skróconych oznaczeń w hamiltonianie (3.5): $t = t_{12}, K = K_{12}, J = J_{12}$ oraz $V = V_{12}$.

Po podstawieniu funkcji Wanniera (3.1) do definicji elementów macierzowych (3.6-3.9) możemy je wyrazić poprzez analogiczne elementy w bazie atomowej:

$$\epsilon_a = \beta^2 \left(1 + \gamma^2 \right) \epsilon'_a - 2\beta^2 \gamma t', \qquad (3.12)$$

$$t = \beta^2 \left(1 + \gamma^2 \right) t' - 2\beta^2 \gamma \epsilon'_a, \qquad (3.13)$$

$$U = \beta^4 \left[\left(1 + \gamma^4 \right) U' + 2\gamma^2 (K' + 2J') - 4\gamma \left(1 + \gamma^2 \right) V' \right], \qquad (3.14)$$

$$K = \beta^4 \left[2\gamma^2 (U' + 2J') + (1 + \gamma^4) K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' \right], \qquad (3.15)$$

$$V = \beta^4 \left[-\gamma \left(1 + \gamma^2 \right) (U' + K' + 2J') + \left(1 + \gamma^4 + 6\gamma^2 \right) V' \right], \qquad (3.16)$$

$$J = \beta^4 \left[2\gamma^2 (U' + K') - 4\gamma \left(1 + \gamma^2 \right) V' + \left(1 + \gamma^2 \right)^2 J' \right].$$
(3.17)

Definicje elementów primowanych we wzorach (3.12-3.17) mają analogiczą postać jak całki (3.6-3.9), z tym, że w miejsce $\{w_i(\mathbf{r})\}$ należy w nich wstawić $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$.

Operatory jedno- i dwucząstkowy, będące składnikami hamiltonianu w reprezentacji pierwszego kwantowania (2.4), zapisane w jednostkach atomowych (por. Uzupełnienie B) mają w przypadku molekuły H_2 postać:

$$T(\mathbf{r}) = -\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|}, \qquad V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$
 (3.18)

Dla operatorów (3.18) i funkcji atomowych typu 1s (2.22) elementy primowane w równaniach (3.12-3.17) wyrażają się analitycznymi wzorami, wyprowadzonymi przez Slatera [20]:

$$\epsilon'_a = \alpha^2 - 2\alpha - \frac{2}{R} + 2\left(\alpha + \frac{1}{R}\right)\exp(-2\alpha R),\tag{3.19}$$

$$t' = \alpha^2 \exp(-\alpha R) \left(1 + \alpha R - \frac{1}{3}\alpha^2 R^2\right) - 4\alpha \exp(-\alpha R)(1 + \alpha R), \qquad (3.20)$$

$$U' = \frac{5}{4}\alpha,\tag{3.21}$$

$$K' = \frac{2}{R} - \alpha \exp(-2\alpha R) \left(\frac{2}{\alpha R} + \frac{3}{2}\alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2 + \frac{11}{4}\right), \qquad (3.22)$$

$$V' = \alpha \left[\exp(-\alpha R) \left(2\alpha R + \frac{1}{4} + \frac{5}{8\alpha R} \right) - \frac{1}{4} \exp(-3\alpha R) \left(1 + \frac{5}{2\alpha R} \right) \right], \quad (3.23)$$

$$J' = \frac{12}{5R} \left[S^2 C + S^2 \log \alpha R - 2SS' \text{Ei}(-2\alpha R) + (S')^2 \text{Ei}(-4\alpha R) \right] + (3.24)$$

$$+\alpha \exp(-2\alpha R) \left(\frac{5}{4} - \frac{23}{10}\alpha R - \frac{6}{5}\alpha^2 R^2 - \frac{2}{15}\alpha^3 R^3\right); \qquad (3.25)$$

gdzie $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ jest odległością między jądrami, a ponadto:

$$S = \exp(-\alpha R) \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2\right), \qquad S' = \exp(\alpha R) \left(1 - \alpha R + \frac{1}{3}\alpha^2 R^2\right), \tag{3.26}$$

$$C = 0.57722$$
 - stała Eulera, $\text{Ei}(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt.$ (3.27)

Ostatnim składnikiem, który uwzględniamy w rozważanym modelu, jest energia odpychania kulombowskiego jąder. Dla cząsteczki H_2 w przybliżeniu, w którym jądra traktujemy jako nieruchome punkty materialne o ładunku +e, wyraża się ona prostym wzorem (w jednostkach atomowych):

$$E_{J-J} = \frac{2}{R}.$$
 (3.28)

Wartość E_{J-J} może być po prostu dodana do energii stanu podstawowego na końcu obliczeń.

3.3 Energie własne

Przedstawione w tym podrozdziale rozwiązanie zagadnienia własnego dla molekuły H_2 , traktowanego jako problem dwucentrowy w bazie jednocząstkowej określonej wzorami (3.1) i (3.4) jest zbliżone do podanego w pracach [19].

Bazę przestrzeni Focka dla tak sformułowanego zagadnienia stanowi sześć nieznikających kombinacji $a_{i\sigma}^{\dagger}a_{j\sigma'}^{\dagger}|0\rangle$, dla $i, j = 1, 2, \sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow$. Jak łatwo sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, hamiltonian (3.5) komutuje z operatorem rzutu całkowitego spinu na wybraną oś kwantyzacji $S_{tot}^z = S_1^z + S_2^z$. Wobec tego, możemy rozważać niezależne zagadnienia własne w podprzestrzeniach z ustalonym S_{tot}^z . Podprzestrzenie dla stanów trypletowych z $S_{tot}^z = \pm 1$ okazują się jednowymiarowe. Jako wektory bazowe przyjmujemy, odpowiednio:

$$|1\rangle = a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, \qquad |2\rangle = a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} |0\rangle. \qquad (3.29)$$

Działając hamiltonianem (3.5) na wektory $|1\rangle, \; |2\rangle$ otrzymujemy, po krótkim rachunku:

$$E_1 = E_2 = 2\epsilon_a + K - J. (3.30)$$

Dalsze uproszczenie wynika z symetrii zagadnienia względem odbicia przestrzennego. Jak widać bez rachunku, dla hamiltonianu (3.5) zachodzi $[\mathcal{H}, \mathcal{P}] = 0$, gdzie \mathcal{P} jest operatorem odbicia przestrzennego (parzystości), którego działanie, w przypadku zagadnienia dwucentrowego sprowadza się do zamiany węzłów 1 \leftrightarrow 2). Jako bazę pozostałej, 4-wymiarowej podprzestrzeni dla $S_{tot}^z = 0$ wygodnie jest przyjąć wektory własne operatora \mathcal{P} :

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} + a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \qquad (\mathcal{P} = -1)$$
(3.31)

$$|4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} - a_{1\downarrow}^{\dagger} a_{2\uparrow}^{\dagger} \right) |0\rangle, \qquad (\mathcal{P} = 1), \qquad (3.32)$$

$$|5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} + a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle, \qquad (\mathcal{P} = 1), \qquad (3.33)$$

$$|6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_{1\uparrow}^{\dagger} a_{1\downarrow}^{\dagger} - a_{2\uparrow}^{\dagger} a_{2\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle, \qquad (\mathcal{P} = -1).$$
(3.34)

Można zauważyć że wektor $|3\rangle$ jest stanem trypletowym $S_{tot} = 1, S_{tot}^z = 0$, czyli wspólnym wektorem własnym operatorów S_{tot}^2 i S_{tot}^z do wartości własnych, odpowiednio, 1 i 0. Symetria obrotowa zagadnienia w przestrzeni spinowej (można sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, że $[\mathcal{H}, S_{tot}^2] = 0$) pozwala wnioskować, że będzie on wektorem własnym \mathcal{H} o takiej samej energii własnej jak dla dwóch pozostałych składowych:

$$E_1 = E_2 = E_3 = 2\epsilon_a + K - J. \tag{3.35}$$

Równocześnie, wektory $|3\rangle$ i $|6\rangle$ stanowię bazę dwuwymiarowej podprzestrzeni własnej operatora odbicia \mathcal{P} do wartości własnej -1. Wobec tego $|6\rangle$ jest również wektorem własnym hamiltonianu (3.5). Odpowiadająca mu energia wynosi, jak łatwo sprawdzić:

$$E_6 = 2\epsilon_a + U - J. \tag{3.36}$$

Pozostaje jeszcze rozwiązać dwuwymiarowe zagadnienie własne dla wektorów $|4\rangle$, $|5\rangle$. Konstruujemy reprezentację macierzową hamiltonianu (3.5) w tej podprzestrzeni:

$$H_{4,5} = \begin{pmatrix} 2\epsilon_a + K + J & 2(t+V) \\ 2(t+V) & 2\epsilon_a + U + J \end{pmatrix}$$
(3.37)

i znajdujemy energie własne:

$$E_{4,5} = 2\epsilon_a + \frac{1}{2}(U+K) + J \pm \sqrt{\left(\frac{U-K}{2}\right)^2 + 4(t+V)^2},$$
 (3.38)

oraz odpowiadające im wektory własne:

 $|4'\rangle = |4\rangle \cos\theta_{45} - |5\rangle \sin\theta_{45}, \qquad |5'\rangle = |4\rangle \sin\theta_{45} + |5\rangle \cos\theta_{45}; \qquad (3.39)$

gdzie wprowadzono kąt mieszania:

$$\theta_{45} = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{4(t+V)}{U-K}.$$
(3.40)

Stany $|1\rangle \div |3\rangle$ są zatem stanami trypletowymi o tych samych energiach, zaś stany $|4'\rangle$, $|5'\rangle$ oraz $|6\rangle$ to stany singletowe $S_{tot} = S_{tot}^z = 0$, różniące się między sobą uporządkowaniem ładunkowym oraz parzystością, a zatem również energiami.

3.4 Wyniki numeryczne i dyskusja

Rysunek 3.1 przedstawia wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej typu 1*s* na funkcje Wanniera określone wzorami (3.1). Widać wyraźną koncentrację jednocząstkowych funkcji falowych w pobliżu jąder atomowych. Co więcej, funkcje zoptymalizowane są bardziej zlokalizowane wokół jąder, co jest z pewnością zaindukowane oddziaływaniami kulombowskimi międzywęzłowymi.

Rysunek 3.2 pokazuje istotny wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej na parametry mikroskopowe hamiltonianu (3.5) w wyjściowej bazie atomowej (primowane), określone wzorami (3.19-3.27), zwłaszcza dla małych odległości ($R/a_0 <$ 2). Podobny wpływ optymalizacji na całkę przekrywania S oraz współczynniki rozwinięcia (3.1) funkcji Wanniera na funkcje atomowe, a także parametry hamiltonianu (3.5) w bazie funkcji Wanniera, pokazują, odpowiednio, Rysunki 3.3 i 3.4. Ostatni z nich (Rysunek 3.4) dowodzi także, iż transformacja parametrów mikroskopowych z bazy atomowej do ortonormalnej bazy funkcji Wanniera, określona wzorami (3.12-3.17), ma istotny wpływ na własności fizyczne modelu opisanego hamiltonianem (3.5): parametry V i J stają się znikomo małe po przejściu do bazy funkcji Wanniera (Rysunek 3.4), podczas gdy w bazie atomowej takie nie były (Rysunek 3.2).

Ostatecznie otrzymujemy (Rysunek 3.5), że optymalizacja parametru α funkcji atomowej (2.22) prowadzi do istotnego obniżenia energii stanu podstawowego w naszym modelu cząsteczki wodoru (3.5). W ramach metod wariacyjnych oznacza to oczywiście poprawę przybliżenia. Otrzymane wartości długości wiązania $R_{\min} = 1.430a_0 = 0.757$ Å oraz energii stanu podstawowego $E_G = -2.296$ Ry różnią się o około 2.5% od wyników Kołosa i Wolniewicza [21], które wynoszą: $E_G = -2.349$ Ry, $R_{\min} = 0.74$ Å. Co więcej, dla przypadku granicznego $R \to 0$ elektronowa część energii stanu podstawowego (bez odpychania kulombowskiego jąder) osiąga minimum $E_G^{(el)} = -5.7$ Ry (por. Rysunek 3.6). Wynik ten jest równy oszacowaniu energii stanu podstawowego atomu helu, które otrzymujemy po prostym rachunku wariacyjnym z renormalizacją liczby atomowej Z i różni się od wartości doświadczalnej o niecałe 2% [22]. Optymalizacja parametru α funkcji atomowej (2.22) pozwoliła zatem zmniejszyć błąd oszacowania energii stanu podstawowego cząsteczki H₂ o blisko rząd wielkości. Ma to zasadnicze znaczenie dla rozważań większych układów, gdyż znaczna poprawa wyników została osiągnięta bez wzrostu wymiaru przestrzeni Hilberta układu - musimy jedynie minimalizować numerycznie funkcję jednego parametru wariacyjnego $E_G(\alpha)$, zatem kilkanaście lub kilkadziesiąt razy wyliczyć jej wartość, zależnie od przyjętej metody minimalizacji i wymaganej dokładności.

Przedstawione powyżej wyniki dla molekuły H_2 będą punktem odniesienia przy badaniu krótkich łańcuchów N-atomowych, które rozpatrujemy w następnych rozdziałach.



Rysunek 3.1: Baza funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ dla cząsteczki H₂. Odległość jąder atomowych odpowiada minimum energii, $R_{\min} = 1.430a_0$. Przedstawiono funkcje wyjściowe ($\alpha = 1/a_0$, *linie przerywane*) i zoptymalizowane ($\alpha_{\min} = 1.194/a_0$, *linie ciągłe*). Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.



Rysunek 3.2: Parametry mikroskopowe hamiltonianu cząsteczki H₂ w bazie atomowej $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$, w funkcji odległości między jądrami atomowymi. *Linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 3.3: Całka przekrywania $S = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ i współczynniki rozwinięcia funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ na funkcje atomowe $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ dla cząteczki H₂, w funkcji odległości między jądrami atomowymi. *Linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 3.4: Parametry mikroskopowe hamiltonianu cząsteczki H₂ w bazie funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$, w funkcji odległości między jądrami atomowymi. *Linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 3.5: Energia stanu podstawowego E_G i optymalna wartość parametru α dla cząsteczki H₂ (*ramka*), w funkcji odległości między jądrami atomowymi. *Linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.



Rysunek 3.6: Elektronowa części energii stanu podstawowego $E_G^{(el)}$ cząsteczki H₂ (bez odpychania kulombowskiego jąder) w funkcji odległości między jądrami atomowymi. *Linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją. Granica $R \to 0$ przedstawia energię stanu podstawowego (liczo-ną na elektron) dla atomu helu, z dokładnością ok. 2%.

4 Łańcuch jednowymiarowy: przybliżenie najbliższych sąsiadów

4.1 Baza funkcji Wanniera

W łańcuchu jednowymiarowym atom o numerze i ma dwóch najbliższych sąsiadów o numerach $i \pm 1$ (Rysunek 4.1). Wobec tego, postulujemy funkcje Wanniera w postaci:

$$w_i = \beta(\Psi_i - \gamma \Psi_{i+1} - \gamma \Psi_{i-1}), \qquad (4.1)$$

gdzie i = 0, 1, ..., N - 1, $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ jest bazą atomową zdefiniowaną wzorem (2.22), zaś dla łańcucha skończonego stosujemy periodyczne warunki brzegowe: $i \pm N = i$, co wprowadza równoważność węzłów sieci. Domieszki dalszych sąsiadów we wzorze (4.1) w pierwszym przybliżeniu zaniedbujemy.

Warunki ortonormalności funkcji Wanniera $\langle \Psi_i | \Psi_{i\pm 1} \rangle = 0$ oraz $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$, prowadzą, odpowiednio, do wzorów na współczynniki rozwinięcia (4.1):

$$\gamma = \frac{S}{1 + \sqrt{1 - 3S^2}},\tag{4.2}$$

$$\beta = \left(1 - 4S\gamma + 2S\gamma^2\right)^{-1/2},\tag{4.3}$$

gdzie całka przekrywania $S = \langle \Psi_i | \Psi_{i\pm 1} \rangle$, zaś wzór (4.3) na współczynnik β zapisano, dla przejrzystości, za pomocą γ określonego wzorem (4.2).

Latwo zauważyć pierwszą istotną różnicę w porównaniu z cząsteczką H₂. Dla cząsteczki, wzory określające współczynniki β i γ (3.4) były określone dla każdego $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$, gdyż zawsze zachodzi: S < 1, poza tym były to wzory dokładne. W przypadku łańcucha przybliżenie najbliższych sąsiadów ma sens tylko dla S << 1. W szczególności, wzory (4.2-4.3) są określone wyłącznie dla $S < 1/\sqrt{3} \approx 0.577$. Krytyczna wartość S odpowiada $R \approx 2.034a_0$, w jej pobliżu możemy spodziewać się niefizycznych efektów numerycznych.

4.2 Hamiltonian

Oddziaływanie atomu *i*-tego z i + 1-szym w łańcuchu jednowymiarowym opisane jest takim samym hamiltonianem, jak oddziaływanie atomów cząsteczki H₂ (3.5).



Rysunek 4.1: Łańcuch jednowymiarowy N atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi $i \pm N = i$.

W przybliżeniu najbliższych sąsiadów nie uwzględniamy innych oddziaływań, zatem hamiltonian łańcucha ma postać:

$$H = \sum_{i} \left[\epsilon_{a} n_{i} + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \left(K - \frac{1}{2} J \right) n_{i} n_{i+1} - 2J S_{i}^{z} S_{i+1}^{z} + \sum_{\sigma} \left[t + V (n_{i\bar{\sigma}} + n_{i+1\bar{\sigma}}) \right] \left(a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i+1\sigma} + a_{i+1\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} \right) - J \left(S_{i}^{+} S_{i+1}^{-} + S_{i+1}^{+} S_{i}^{-} \right) + J \left(a_{i\uparrow}^{\dagger} a_{i\downarrow}^{\dagger} a_{i+1\downarrow} a_{i+1\uparrow} + a_{i+1\uparrow}^{\dagger} a_{i\downarrow\downarrow}^{\dagger} a_{i\downarrow} a_{i\uparrow} \right) \right],$$

$$(4.4)$$

gdzie parametry mikroskopowe w bazie funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ określonej wzorami (4.1-4.3) są zdefiniowane tak samo jak dla cząsteczki (3.6-3.9). Po podstawieniu rozwinięcia (4.1) do definicji (3.6-3.9) możemy wyrazić parametry w bazie funkcji Wanniera przez parametry w bazie atomowej (primowane), czyli otrzymać odpowiedniki wzorów (3.12-3.17) dla łańcucha:

$$\epsilon_a = \beta^2 \left(1 + 2\gamma^2 \right) \epsilon'_a - 4\beta^2 \gamma t', \tag{4.5}$$

$$t = \beta^2 \left(1 + 3\gamma^2 \right) t' - 2\beta^2 \gamma \epsilon'_a, \tag{4.6}$$

$$U = \beta^4 \left[\left(1 + 2\gamma^4 \right) U' + 4\gamma^2 (K' + 2J') - 8\gamma \left(1 + \gamma^2 \right) V' \right], \tag{4.7}$$

$$K = \beta^4 \left[2\gamma^2 (U' + 2J') + (1 + 3\gamma^4) K' - 4\gamma (1 + 2\gamma^2) V' \right], \qquad (4.8)$$

$$V = \beta^{4} \left[-\gamma \left(1 + \gamma^{2} \right) U' - \gamma \left(1 + 2\gamma^{2} \right) \left(K' + 2J' \right) + \left(1 + 9\gamma^{2} + 3\gamma^{4} \right) V' \right], \quad (4.9)$$

$$J = \beta^4 \left[2\gamma^2 (U' + K') - 4\gamma \left(1 + 2\gamma^2 \right) V' + \left(1 + 2\gamma^2 + 3\gamma^4 \right) J' \right].$$
(4.10)

Przy wyprowadzaniu wzorów (4.5-4.10) konsekwentnie stosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów, czyli zaniedbano wszystkie człony zawierające całki z funkcji atomowych zlokalizowanych na więcej niż dwóch węzłach.

Drobna zmiana w stosunku do cząsteczki H₂ pojawia się w parametrach jednocząstkowych hamiltonianu w bazie atomowej { $\Psi_i(\mathbf{r})$ } (por. Uzupełnienie C). Dokładniej, przy obliczaniu energii atomowej ϵ'_a ze wzoru (C.1) należy uwzględnić dwie równoważne studnie kulombowskie wytworzone przez sąsiadów $j = i \pm 1$ atomu centralnego i, co prowadzi do wzoru:

$$\epsilon'_a = \alpha^2 - 2\alpha - \frac{4}{R} + 4\left(\alpha + \frac{1}{R}\right)\exp(-2\alpha R),\tag{4.11}$$

który różni się od (3.19) współczynnikami liczbowymi. Wyrażenie (3.20) na całkę przeskoku t' pozostaje bez zmian, gdyż studnie zlokalizowane poza węzłami pomiędzy którymi następuje przeskok wprowadzają poprawki wyższego rzędu, które zaniedbujemy w ramach przybliżenia najbliższych sąsiadów. Bez zmian pozostają również elementy dwucząstkowe (3.21-3.27). Energia odpychania kulombowskiego jąder dla łańcucha w przybliżeniu najbliższych sąsiadów wyraża się wzorem (jednostki atomowe):

$$E_{J-J} = \frac{2N}{R},\tag{4.12}$$

który jest analogiczny do wzoru (3.28) z uwzględnieniem faktu, że mamy teraz N par najbliższych sąsiadów w układzie. Wartość E_{J-J} dodajemy do energii stanu podstawowego na końcu obliczeń.

4.3 Wyniki numeryczne i dyskusja

Przykładowy kształt dwóch sąsiednich funkcji Wanniera dla łańcucha o stałej sieci $R = 3a_0$ przedstawia Rysunek 4.2. Widać, że domieszki funkcji atomowych najbliższych sąsiadów są istotne jak również, że wartość funkcji Wanniera zlokalizowanej na *i*-tym atomie jest zauważalnie różna od zera w miejscu, gdzie znajdują się drudzy sąsiedzi. Wydaje się zatem, że dla małych wartości stałej sieci R baza funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$, skonstruowana wzorami (4.1-4.3) jest ortogonalna jedynie w dość grubym przybliżeniu.

Szybki wzrost parametrów rozwinięcia (4.1) funkcji Wanniera na funkcje atomowe (Rysunek 4.3, *ramka*) prowadzi do rozbieżności jedno- i dwucząstkowych parametrów mikroskopowych hamiltonianu łańcucha liniowego w bazie funkcji Wanniera (Rysunki 4.3 i 4.4). Dodatkowo, obserwujemy dość nieoczekiwane zachowanie tych parametrów: całka przeskoku t przyjmuje wartości dodatnie poniżej $R \approx 4.362a_0$ (Rysunek 4.3), zaś całka kulombowska międzywęzłowa Kjest większa od wewnątrzwęzłowej U poniżej $R \approx 2.347a_0$.

Powyższe obserwacje pozwalają oczekiwać niefizycznych zachowań również dla stałych sieci R istotnie większych od wartości granicznej $R \approx 2.034a_0$. Istotnie, Rysunek 4.5 pokazuje kolaps łańcuchów skończonych z periodycznymi warunkami brzegowymi dla małych stałych sieci $R \approx 3a_0$. Dodatkowy "kolaps" zachodzi w przestrzeni parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s (Rysunek 4.6). Dla większych stałych sieci pojawiają się płytkie minima energii ze względu na α , przykładowo dla $R = 4a_0$ (Rysunek 4.7) głębokość minimum wynosi $\Delta E_G/N \approx$ $5 \cdot 10^{-3}$ Ry, zaś dla $R = 5a_0$ wzrasta o czynnik 10.

Ogólnie, sytuację w przestrzeni parametrów (R, α) dla łańcucha czteroatomowego przedstawia Rysunek 4.8. Optymalizacja parametru α jest możliwa dla układów o stałej sieci większej od wartości granicznej $R \approx 3.7$, jednak zakres ten nie wydaje się interesujący z punktu widzenia fizyki skorelowanych fermionów, gdyż energia stanu podstawowego E_G jest już bliska granicy atomowej.

Warto zwrócić uwagę na prosty, jakościowy fakt widoczny na Rysunkach 4.5 - 4.7: krzywe praktycznie się pokrywaję poza obszarem niefizycznych zachowań. W obszarze kolapsu pokrywają się krzywe dla N parzystych, zaś dla nieparzystych leżą nieco powyżej, różnice maleją jednak ze wzrostem N. Można to wyjaśnić faktem, iż dla N nieparzystych nie istnieje konfiguracja niskospinowa, zatem obserwowane różnice energii są wyłącznie efektem skończonego rozmiaru układu. Można przypuszczać, że przedstawiona powyżej dyskusja ilościowa stosowalności przybliżenia najbliższych sąsiadów na podstawie wyników dla N = 4 przedstawionych na Rysunku 4.8 ma charakter ogólny.

Latwo zauważyć istotną zaletę rozważanego w tym rozdziale przybliżenia najbliższych sąsiadów: w przypadku układów z periodycznymi warunkami brzegowymi mamy słabą zależność charakterystyk stanu podstawowego od liczby węzłów sieci N. Dla łańcuchów atomów wodoru obrazują to Rysunki 4.9 i 4.10. Wartości energii stanu podstawowego na węzeł E_G/N dla liczby węzłów zmieniającej się w zakresie $N = 3 \div 8$ (Rysunek 4.9) wykazują różnice na pozionie 10^{-4} Ry (błędy numeryczne nie przekraczają 10^{-6} Ry). Stosunkowo duże różnice, rzędu $10^{-3}/a_0$, obserwujemy dla parametru wariacyjnego α (Rysunek 4.10). Rozrzut punktów sugeruje jednak, że mamy tutaj do czynienia błędami numerycznymi wspólnymi dla wszystkich metod wariacyjnych [22]: oszacowania wartości parametrów wariacyjnych zawsze są stosunkowo niedokładne (w porównaniu z oszacowaniem energii), gdyż energia słabo od nich zależy w okolicach minimum.

Warto zwrócić uwagę na istotną, jakościową różnię otrzymanych tutaj wyników w porównaniu z wynikiem dla nieskończonego łańcucha Hubbarda, który posiada minimum energii dla $R \approx 3.15a_0$ [9]. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że w łańcucha nieskończonym odpychanie międzywęzłowe elektronów (wyraz ~ K w hamiltonianie (4.4)) można uwzględnić jedynie w ramach przybliżenia Hartree-Focka [9]. Stwierdzona rozbieżność dowodzi istotnej roli nietrywialnych korelacji elektronowych w rozważanych tutaj układach.

Ponadto, widać że metoda ciasnego wiązania z uwzględnieniem tylko najbliższych sąsiadów prowadzi do dość nieoczekiwanych efektów: parametry mikroskopowe, liczone w bazie atomowej, wydają się poprawniejsze fizycznie od otrzymanych dla funkcji Wanniera (por. Rysunki 4.3-4.4). Dlatego też bardzo ważne będzie rozszerzenie modelu, tj. konstrukcja dokładnych funkcji Wanniera z uwzględniniem przekrywania funkcji atomowych dalszych sąsiadów, a także dodanie dalszych oddziaływań do hamiltonianu (4.4), jako efektów tego samego rzędu. Tak skonstruowany model pozwoli odpowiedzieć na pytanie, czy obserwowany kolaps łańcucha (por. Rysunek 4.5) będzie dalej występował. Z tego powodu następny rozdział stanowi zasadniczą część tej pracy.



Rysunek 4.2: Funkcje Wanniera, zlokalizowane na *i*-tym (*linia ciągła*) oraz i+1-szym atomie (*linia przerywana*) dla liniowego łańcucha atomów wodoru o stałej sieci $R = 3a_0$. Zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.3: Parametry jednocząstkowe hamiltonianu łańcucha liniowego, w funkcji jego stałej sieci R, liczone w bazie funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ (*linie ciągłe*) oraz w bazie atomowej $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ (*linie przerywane*). Ramka: zależność współczynników rozwinięcia funkcji Wanniera na funkcje atomowe i całki przekrywania S od stałej sieci. Zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.4: Parametry dwucząstkowe hamiltonianu łańcucha liniowego, w funkcji jego stałej sieci R, liczone w ortonormalnej bazie funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ (*linie ciągłe*) oraz w bazie atomowej $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ (*linie przerywane*). Zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.5: Energia stanu podstawowego E_G łańcuchów skończonych z periodycznymi warunkami brzegowymi w funkcji stałej sieci R. Wartość parametru wariacyjnego funkcji atomowej typu 1*s* jest ustalona: $\alpha = 1/a_0$. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder oraz zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.6: Energia stanu podstawowego E_G łańcuchów skończonych z periodycznymi warunkami brzegowymi w funkcji parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s dla stałej sieci $R = 3.5a_0$. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder oraz zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.7: Energia stanu podstawowego E_G łańcuchów skończonych z periodycznymi warunkami brzegowymi w funkcji parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s dla stałej sieci $R = 4a_0$. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder oraz zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.


Rysunek 4.8: Energia stanu podstawowego E_G łańcucha N = 4 atomów wodoru w funkcji stałej sieci R i parametru wariacyjnego α . Płaska część wykresu jest dodana sztucznie w celu lepszego uwidocznienia krzywych R = const; kółkami zaznaczono minima krzywych, o ile istniają. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder oraz zastosowano przybliżenie najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.9: Skalowanie energii stanu podstawowego E_G ze wzrostem rozmiaru układu dla wybranych wartości stałej sieci R i optymalnej wartości parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{\min}$ funkcji atomowej typu 1s.



Rysunek 4.10: Skalowanie optymalnej wartości parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{\min}$ funkcji atomowej typu 1s ze wzrostem rozmiaru układu dla wybranych wartości stałej sieci R.

5 Łańcuch jednowymiarowy: model rozszerzony

5.1 Baza dokładnych funkcji Wanniera dla modelu jednopasmowego

Przedstawiona poniżej konstrukcja funkcji Wanniera dla układu jednowymiarowego o stałej sieci R jest uproszczoną wersją konstrukcji zdefiniowanej wzorami (2.15-2.16) dla rozważanych w tym rozdziale skończonych łańcuchów Natomowych z okresowymi warunkami brzegowymi. Wyobrażenie takiego układu, istotne z punktu widzenia dalszych rachunków, przedstawia Rysunek 5.1. Należy pamiętać, że jest to wyobrażenie umowne, które wyjaśnia jak rozumiemy tutaj okresowe warunki brzegowe i określamy odległości między węzłami sieci; parametry mikroskopowe są natomiast liczone tak, jakby węzeł *i*-ty wraz z N - 1 sąsiadami leżał na jednej prostej.

Z uwagi na translacyjną niezmienniczość zagadnienia, całki przekrywania funkcji atomowych typu 1s (2.22), zlokalizowanych na *i*-tym oraz *j*-tym węźle sieci, zależą wyłącznie od różnicy indeksów:

$$S_{ij} \equiv \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = S(R_{ij}) = S_{i-j}, \qquad (5.1)$$

przy czym:

$$S(R_{ij}) = \exp(-\alpha R_{ij}) \left(1 + \alpha R_{ij} + \frac{1}{3}\alpha^2 R_{ij}^2\right);$$
 (5.2)

gdzie i, j = 0, ..., N - 1, przy czym stosujemy periodyczne warunki brzegowe do różnicy indeksów: $i - j \pm N = i - j$ (wobec tego można przyjąć i - j = 0, ..., N - 1), R_{ij} jest odległością węzłów zdefiniowaną jako długość krótszego łuku (por. Rysunek 5.1).

Wobec tego, możemy zdefiniować funkcje Blocha dla rozważanego układu:

$$\Phi_k = \frac{\mathcal{N}_k}{N^{1/2}} \sum_{j=0}^{N-1} \Psi_j \exp\left(i\frac{2\pi kj}{N}\right),\tag{5.3}$$

ze współczynnikami normalizacyjnymi:

$$\mathcal{N}_k = \left(\sum_{p=0}^{N-1} S_p \cos \frac{2\pi kp}{N}\right)^{-1/2}; \qquad (5.4)$$

gdzie k = 0, ..., N - 1 jest numerem punktu w pierwszej strefie Brillouina. Jak łatwo sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, funkcje Blocha zdefiniowane wzorami (5.3-5.4) są ortogonalne i unormowane, tzn. $\langle \Phi_k | \Phi_{k'} \rangle = \delta_{kk'}$.

Funkcje Wanniera dla łańcucha liniowego definiujemy jako odwrotne transformaty Fouriera z funkcji Blocha:

$$w_j = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{k=0}^{N-1} \Phi_k \exp\left(-i\frac{2\pi kj}{N}\right),$$
(5.5)



Rysunek 5.1: Umowne wyobrażenie łańcucha N atomowego o stałej sieci R z periodycznymi warunkami brzegowymi. Odległość pomiędzy *i*-tym a *j*-tym węzłem sieci R_{ij} definiujemy jako długość krótszego łuku zaznaczonego okręgu.

co daje się przekształcić do postaci:

$$w_i = \sum_{j=0}^{N-1} \beta_{i-j} \Psi_j, \quad \text{gdzie:} \quad \beta_p = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \mathcal{N}_k \cos \frac{2\pi kp}{N}.$$
 (5.6)

Funkcje Wanniera, skonstruowane wzorami (5.1-5.6) są dokładne w sensie modelu jednopasmowego: uwzględniono wszystkie całki przekrywania pomiędzy funkcjami atomowymi { $\Psi_i(\mathbf{r})$ } zlokalizowanymi na poszczególnych węzłach sieci, jednak rozważana klasa funkcji atomowych jest, ze względów praktycznych, ograniczona do funkcji atomowych typu 1*s*, zależnych od jednego parametru wariacyjnego α .

5.2 Hamiltonian

W tym rozdziale rozważamy łańcuchy liniowe atomów wodoru, z uwzględnieniem wszystkich oddziaływań opisanych całkami dwucentrowymi (3.6-3.9). Całki tróji czterocentrowe, występujące w ogólnym hamiltonianie układu fermionów na sieci (2.5) zaniedbujemy, gdyż chcemy uwzględnić w sposób konsystentny przynajmniej procesy dwuwęzłowe. Równocześnie, parametry jednocząstkowe hamiltonianu liczymy z uwzględnieniem wszystkich studni kulombowskich wytworzonych przez jony sieci (por. Uzupełnienie C); w przeciwnym wypadku pominęlibyśmy oddziaływania tego samego rzędu co parametry dwucząstkowe odpowiadające dalszym sąsiadom. Ostatecznie, rozważamy hamiltonian w postaci:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=0}^{N-1} \left\{ \epsilon_a n_i + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{j=0}^{i-1} \left[\left(K_{i-j} - \frac{1}{2} J_{i-j} \right) n_i n_j - 2 J_{i-j} S_i^z S_j^z + \right. \\ \left. + \sum_{\sigma} \left(t_{i-j} + V_{i-j} (n_{i\bar{\sigma}} + n_{j\bar{\sigma}}) \right) \left(a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) - J_{i-j} \left(S_i^+ S_j^- + \text{h.c.} \right) + \right. \\ \left. + J_{i-j} \left(a_{i\uparrow}^{\dagger} a_{i\downarrow}^{\dagger} a_{j\downarrow} a_{j\uparrow} + \text{h.c.} \right) \right] \right\}.$$

$$(5.7)$$

Wszystkie parametry hamiltonianu (5.7), obliczane w bazie dokładnych funkcji Wanniera $\{w_i(\mathbf{r})\}$ skonstruowanej wzorami (5.1-5.6), można łatwo wyrazić poprzez ich odpowiedniki w bazie atomowej $\{\Psi_i(r)\}$. Podamy tutaj ostateczny rezultat, otrzymany ze wzorów (A.6-A.7), poprzez jawne wykonanie części sumowań:

$$\epsilon_a = \sum_q \beta_q^2 \epsilon'_a + 2 \sum_{\substack{qr\\q>r}} \beta_q \beta_r t'_{q-r}, \tag{5.8}$$

$$t_p = \sum_q \beta_q \beta_{p-q} \epsilon'_a + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_q \beta_{p-r} t'_{q-r}, \qquad (5.9)$$

$$U = \sum_{q} \beta_{q}^{4} U' + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q}^{2} \beta_{r}^{2} \left(K'_{q-r} + 2J'_{q-r} \right) + 8 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q}^{3} \beta_{r} V'_{q-r},$$
(5.10)

$$K_{p} = \sum_{q} \beta_{q}^{2} \beta_{p-q}^{2} U' + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q}^{2} \beta_{p-r}^{2} K'_{q-r} + 4 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q} \beta_{p-q} \beta_{p-r} J'_{q-r} + 4 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \left(\beta_{q}^{2} \beta_{p-q} \beta_{p-r} + \beta_{q} \beta_{p-q}^{2} \beta_{r} \right) V'_{q-r},$$
(5.11)

$$V_{p} = \sum_{q} \beta_{q}^{3} \beta_{p-q} U' + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \left(\beta_{q}^{3} \beta_{p-q} + 3 \beta_{q}^{2} \beta_{p-q} \beta_{r} \right) V'_{q-r} + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q}^{2} \beta_{r} \beta_{p-r} \left(2J'_{q-r} + K'_{q-r} \right),$$
(5.12)

$$J_{p} = \sum_{q} \beta_{q}^{2} \beta_{p-q}^{2} U' + 4 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \left(\beta_{q} \beta_{p-q}^{2} \beta_{r} + \beta_{q}^{2} \beta_{p-q} \beta_{p-r} \right) V'_{q-r} + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q} \beta_{p-q} \beta_{p-r} \beta_{r} \left(J'_{q-r} + K'_{q-r} \right) + 2 \sum_{\substack{qr \\ q > r}} \beta_{q}^{2} \beta_{p-r}^{2} J'_{q-r};$$
(5.13)

gdzie p, q, r = 0, ..., N-1, zaś współczynniki rozwinięcia funkcji Wanniera na funkcje atomowe z ujemnym indeksem definiujemy korzystając z symetrii wyrażenia (5.6): $\beta_{-p} = \beta_p$. Zauważmy, że parametry t_1, K_1, V_1, J_1 są odpowiednikami t, K, V, J, zdefiniowanych w poprzednim rozdziale dla najbliższych sąsiadów.

Co więcej, parametry ϵ_a , U, t_p , K_p , V_p , J_p w bazie Wanniera wyrażamy w zamkniętej postaci poprzez zespół tych samych parametrów (ϵ'_a , U', t'_p , K'_p , V'_p , J'_p) w bazie atomowej.

Wyrażenia na parametry dwucząstkowe po prawych stronach wzorów (5.8-5.13) są analogiczne jak dla cząsteczki H₂:

$$K'_{i-j} = K'(R_{ij}), \qquad V'_{i-j} = V'(R_{ij}), \qquad J'_{i-j} = J'(R_{ij});$$
 (5.14)

gdzie zależności funkcyjne od odległości określają wzory (3.22-3.27). Istotna komplikacja w porównaniu z molekułą H_2 pojawia się w przypadku parametrów jednocząstkowych, co zostało opisane w Uzupełnieniu C.

Po wyznaczeniu energii stanu podstawowego rozważanego układu dodajemy do niej wyraz opisujący odpychanie kulombowskie jąder, z uwzględnieniem wszystkich par atomów w układzie (por. Rysunek 5.1):

$$E_{J-J} = \sum_{\substack{ij\\i>j}} \frac{2}{R_{ij}}.$$
 (5.15)

Opisane podejście wykracza w sposów istotny poza przybliżenie najbliższych sąsiadów (por. Rozdział 4), jednak trzeba pamiętać, że tak rozszerzony model ma również charakter przybliżony. Dla bardzo małych stałych sieci *R* wyrazy tróji czterocentrowe będą determinować własności fizyczne układu. Jednak w takim obszarze najprawdopodobniej w ogóle tracą sens rozważania modeli elektronów na sieci, gdyż sieć utworzona przez jądra atomów wodoru (protony) może nie być stabilna i przechodzić np. do stanu plazmy. Przedstawionego tutaj podejścia było sprawdzenie, czy istnieje obszar pośredni, w którym model rozszerzony o wszystkie wyrazy dwucentrowe daje poprawne rezultaty. Analizą stabilności sieci jednowymiarowej zajmiemy się poniżej.

5.3 Drgania zerowe jonów sieci

Przedstawimy najpierw oszacowanie poprawki do energii stanu podstawowego, pochodzącej od drgań zerowych jednowymiarowego układu N atomów z periodycznymi warunkami brzegowymi. W przybliżeniu harmonicznym, częstości drgań modów normalnych spełniają relację dyspersji [23]:

$$\omega_k = \left(\frac{2C}{M}\right)^{1/2} \left(1 - \cos\frac{2\pi k}{N}\right)^{1/2} = 2\left(\frac{C}{M}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi k}{N},$$
 (5.16)

gdzie M jest masą atomu wodoru, zaś stała sprężystości dla drgań podłużnych C może być łatwo obliczona poprzez numeryczne różniczkowanie energii stanu podstawowego E_G , otrzymanej ze ścisłej diagonalizacji hamiltonianu (5.7), z uwzględnieniem odpychania kulombowskiego jąder (5.15):

$$C = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 E_G}{\partial^2 R}.$$
(5.17)

Formalnie, wzór (5.17) jest słuszny jedynie w sytuacji, gdy energia stanu podstawowego E_G ma minimum ze względu na stałą sieci R i rozważamy małe drgania wokół tego minimum. Tutaj zakładamy jednak, że układ jest zamknięty w pudle jednowymiarowym o długości NR (z periodycznymi warunkami brzegowymi), zatem ewentualne globalne oddziaływanie odpychające atomów (przypadek $\partial E_G/\partial R < 0$) jest zrównoważone. Wobec tego, dla przypadku $\partial^2 E_G/\partial R^2 > 0$ możemy rozważać małe drgania układu charakteryzowanego stałą sprężystości C. Powyższe rozumowanie załamuje się oczywiście, gdy jedno z wymienionych założeń nie jest spełnione (tzn. gdy $\partial E_G/\partial R \ge 0$ lub $\partial^2 E_G/\partial R^2 \le 0$). Z tego powodu z rozważań numerycznych dotyczących drgań zerowych wykluczono molekułę H₂ (N = 2). Dla układów liczących $N = 3\div10$ atomów wodoru oba założenia okazały się spełnione.

Krótkiego wyjaśnienia wymaga też zakres indeksu k, numerującego punkty pierwszej strefy Brillouina: k = 0 odpowiada modowi Goldstone'a związanemu z ruchem środka masy układu. W dalszych rozważaniach pomijamy ten mod, tj. przyjmujemy k = 1, ..., N-1, co jest równoważne wyborowi układu współrzędnych związanego ze środkiem masy.

Ostatecznie, poprawka do energii stanu podstawowego pochodząca od drgań zerowych sieci, wysumowana po wszystkich modach normalnych, wynosi:

$$\Delta E_G^{\text{(fonony)}} = \sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k = \frac{\hbar}{M^{1/2}} \left(\frac{1}{N} \frac{\partial^2 E_G}{\partial R^2} \right)^{1/2} \sum_{k=1}^{N-1} \sin \frac{\pi k}{N}, \quad (5.18)$$

lub w jednostkach atomowych (por. Uzupełnienie B):

$$\Delta E_G^{\text{(fonony)}} = \left(\frac{2m}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{N} \frac{\partial^2 E_G}{\partial R^2}\right)^{1/2} \sum_{k=1}^{N-1} \sin \frac{\pi k}{N}.$$
 (5.19)

Kluczowy dla prowadzonych tutaj oszacowań stosunek masy eletronu m do masy atomu wodoru M przyjęto jako równy $m/M \approx 1/1837.36$.

Możemy również oszacować amplitudę drgań zerowych atomów układu, która będzie punktem wyjścia do dyskusji stabilności łańcucha liniowego. Przedstawimy tutaj rozumowanie quasiklasyczne, zbliżone do podanego w podręczniku Kittela [23]. Jako punkt wyjścia przyjmujemy, że energia drgań zerowych k-tego modu normalnego jest równa energii odpowiadającego mu klasycznego oscylatora harmonicznego o częstości ω_k :

$$\frac{1}{2}M\omega_k^2 \left(\Delta R_k\right)^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega_k,\tag{5.20}$$

gdzie ΔR_k jest amplitudą drgań klasycznego oscylatora. Wyliczając amplitudy dla poszczególnych modów ze wzoru (5.20) i wykonując odwrotną transformatę Fouriera otrzymujemy wyrażenie na kwadrat amplitudy drgań atomu sieci:

$$(\Delta R)^{2} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{\hbar}{M\omega_{k}}.$$
 (5.21)

Po podstawieniu (5.16) do (5.21) i przejściu do atomowych jednostek energii (por. Uzupełnienie B), ostatecznie otrzymujemy:

$$(\Delta R)^{2} = \frac{1}{N} \left(\frac{m}{2M}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{N} \frac{\partial^{2} E_{G}}{\partial R^{2}}\right)^{-1/2} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{\sin(\pi k/N)}.$$
 (5.22)

Jak łatwo sprawdzić przybliżając sumę we wzorze (5.22) całką, przy założeniu, że $(N^{-1}\partial^2 E_G/\partial R^2)^{-1/2}$ jest regularne przy $N \to \infty$, wyrażenie na $(\Delta R)^2$ jest wówczas rozbieżne jak $\ln N$.

Wielkości obliczane ze wzorów (5.19) i (5.22) można traktować jako pierwsze poprawki rachunku zaburzeń w stosunku do modelu, w którym jony sieci rozważamy jako nieruchome punkty materialne. Należy podkreślić, że wspomniane poprawki stanowią wyjście poza schemat metody wariacyjnej, w szczególności poprawka do energii stanu podstawowego (5.19) nie musi być ujemna.

5.4 Wyniki numeryczne i dyskusja

Rysunek 5.2 przedstawia wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej typu 1s na kształt dokładnej funkcji Wanniera określonej wzorami (5.1-5.6). Jako przykład wybrano łańcuch N = 8 atomów o stałej sieci $R = 2a_0$. Podobnie jak w przypadku molekuły H₂, widać wyraźną koncentrację jednocząstkowych funkcji falowych w pobliżu ich macierzystych jąder atomowych, która wzrasta dodatkowo po optymalizacji. Sugeruje to możliwość zwiększenia, dzięki optymalizacji bazy, zakresu stosowalności rozważanego w Rozdziale 4 przybliżenia ciasnego wiązania, a także uzasadnia pominięcie wyrazów trój- i czterocentrowych w hamiltonianie (5.7).

Rysunki 5.3 i 5.4 pokazują wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej na parametry mikroskopowe hamiltonianu (5.7), opisujące, odpowiednio, oddziaływania najbliższych i drugich sąsiadów w bazie atomowej (parametry primowane). Widzimy tutaj istotny wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej fizykę rozważanego modelu. W szczególności, parametry opisujące oddziaływania drugich sąsiadów (por. Rysunek 5.4) maleją, co do wartości bezwzględnej, typowo o rząd wielkości pod wpływem optymalizacji (wyjątek stanowi parametr międzyatomowego odpychania kulombowskiego K'_2 , który zawiera składową długozasięgową oddziaływania ~ 1/R). Podobne zachowanie obserwujemy dla współczynników rozwinięcia funkcji Wanniera { $w_i(\mathbf{r})$ } na funkcje atomowe { $\Psi_i(\mathbf{r})$ } (por. Rysunek 5.5), po optymalizacji parametr β_2 , opisujący domieszkę funkcji atomowych zlokalizowanych na drugich sąsiadach do funkcji Wanniera, staje się już zaniedbywalnie mały.

Podobnie, po optymalizacji bazy jednocząstkowej obserwujemy silne zmiany wartości parametrów mikroskopowych hamiltonianu (5.7) liczonych w bazie dokładnych funkcji Wanniera (5.1-5.6), co obrazują Rysunki 5.6-5.7. Analogicznie jak dla parametrów primowanych, wyrazy opisujące oddziaływania drugich sąsiadów istotnie maleją (w tym również wyraz K_2) po optymalizacji (por. Rysunek 5.7).

Na szczególną uwagę zasługuje zachowanie całki kulombowskiej wewnątrzatomowej U i międzyatomowej dla najbliższych sąsiadów K_1 (por. Rysunek 5.7). Przecinanie się krzywych odpowiadających tym parametrom dla wartości krytycznej stałej sieci $R \approx 2.347a_0$ zostało zidentyfikowane jako jedna z przyczyn niefizycznego zachowania (kolapsu) łańcucha w przybliżeniu najbliższych sąsiadów (por. Rozdział 4). W modelu rozszerzonym również obserwujemy przecinanie się krzywych przed optymalizacją bazy, wartość krytyczna stałej sieci $R \approx 2.359a_0$ jest w zbliżona do poprzedniej. Opisane zachowania jednak całkowicie znika po optymalizacji bazy jednocząstkowej: wówczas w całym badanym zakresie stałych sieci $R/a_0 = 2 \div 5$ mamy $U > K_1$, co wydaje się być wynikiem poprawnym. Podobne uwagi dotyczą również całki przeskoku (hoppingu) elektronu pomiędzy najbliższymi sąsiadami t_1 (por. Rysunek 5.6). W modelu rozszerzonym jest ona ujemna w całym badanym obszarze i maleje dla małych R, podczas gdy w przybliżeniu najbliższych sąsiadów była dodatnia poniżej wartości krytycznej $R \approx 4.362a_0$.

Opisane powyżej zmiany zachowania parametrów mikroskopowych modelu rozszerzonego w porównaniu z przybliżeniem najbliższych sąsiadów pozwalają oczekiwać, że niefizyczne zachowanie układu dla małych R zniknie lub znacznie zredukuje się przedział R jego występowania. Istotnie, Rysunek 5.8 pokazuje brak kolapsu w całym badanym zakresie stałych sieci $R/a_0 = 2 \div 5$. Optymalizacja parametru wariacyjnego α również była możliwa w całym badanym zakresie stałych sieci (por. Rysunek 5.9). Wyjątek stanowi łańcuch złożony z N = 3atomów, dla którego optymalne wartości parametru $\alpha = \alpha_{min}$ udało się znaleźć począwszy od $R = 2.25a_0$. Na Rysunku 5.9 widoczne są również szczególnie duże błędy numeryczne wyznaczenia $\alpha = \alpha_{min}$ dla N = 3. Problem ten jest najprawdopodobniej związany z samą konstrukcją modelu rozszerzonego: zwiększając liczbę N atomów w łańcuchu dodajemy równocześnie nowe oddziaływania (i całki przekrywania funkcji atomowych uwzględniane w konstrukcji dokładnych funkcji Wanniera), dzięki czemu model staje się dokładniejszy.

Istotną zaletą przedstawionej w tym rozdziale konstrukcji modelu rozszerzonego jest bezpośrednia stosowalność wszystkich wzorów do przypadku szczególnego molekuły H₂, po prostym położeniu N = 2. Wynika to, najkrócej mówiąc, ze sposobu, w jaki rozumiemy tutaj periodyczne warunki brzegowe (por. Rysunek 5.1) i znajduje potwierdzenie w ostatecznych wynikach (por. Rysunki 5.8 i 5.9, krzywe dla N = 2 oraz Rysunek 3.5). Opisana cecha modelu rozszerzonego uwiarygodnia również kluczowy wynik fizyczny tej części pracy: lańcuchyliniowe z periodycznymi warunkami brzegowymi nie posiadają stanu związanego dla $N \geq 3$ w rozważanym tutaj zakresie stałych sieci $R/a_0 = 2 \div 5$, dominują wówczas oddziaływania odpychające (por. Rysunek 5.8).

Z drugiej strony, dodawanie nowych oddziaływań przy wzroście liczby N atomów w łańcuchu, w szczególności oddziaływań kulombowskich międzywęz-

łowych K_p , które zawierają składową długozasięgową oddziaływania ~ 1/pR, powoduje wolną zbieżność wyników ze wzrostem N. Dokładniej mówiąc, różnice energii na węzeł sieci pomiędzy krzywymi dla $N = 3 \div 10$ na Rysunku 5.8 przekraczają 0.1 Ry, podczas gdy analogiczne różnice dla łańcucha w przybliżeniu najbliższych sąsiadów były rzędu 10^{-4} Ry (por. Rozdział 4). Podobnie, odstępstwa optymalnych wartości parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{min}$ dla modelu rozszerzonego są rzędu $0.1/a_0$, zaś dla przybliżenia najbliższych sąsiadów były o dwa rzędy wielkości mniejsze.

Oczywiście, opisanego powyżej pogorszenia zbieżności charakterystyk stanu podstawowego nie należy traktować jako wady modelu rozszerzonego. Jak zostało pokazane (por. Rozdział 4), przybliżenie najbliższych sąsiadów prowadzi do niefizycznego zachowania (kolapsu) łańcucha dla stałych sieci $R \approx 3a_0$. Dodatkowym efektem jest "kolaps" w przestrzeni parametru wariacyjnego α , który uniemożliwia przeprowadzenie optymalizacji bazy jednocząstkowej dla stałych sieci mniejszych od wartości krytycznej $R \approx 3.7a_0$. Wobec tego wydaje się, że ilościowe wyniki uzyskane w ramach przybliżenia najbliższych sąsiadów są *fizycznie błędne*, pomimo szybkiej zbieżności ze wzrostem N. Natomiast, wolna zbieżność wyników dla modelu rozszerzonego obrazuje rzeczywistą złożoność zachowania układu.

Na koniec rozważymy wpływ drgań zerowych jonów sieci na energię stanu podstawowego E_G i stabilność łańcuchów liczących $N = 3 \div 10$ atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi. Ze względu na konieczność numerycznego obliczania pochodnych $\partial^2 E_G / \partial R^2$, występujących we wzorach (5.19) i (5.22), dane przedstawione na Rysunkach 5.10 i 5.11 są obarczone znacznie większymi błądami numerycznymi niż wszystkie prezentowane do tej pory (przykładowo, dla energii stanu podstawowego E_G z optymalizacją parametru α , błędy numeryczne nie przekraczają 10^{-5} Ry). Pomimo to, można na ich podstawie sformułować kilka istotnych wniosków jakościowych, które przedstawiamy poniżej.

Przede wszystkim, drgania zerowe dodatkowo destabilizują sieć. Po drugie, jak widać z Rysunku 5.10, poprawki do energii stanu podstawowego, pochodzące od drgań zerowych, szybko zanikają ze wzrostem stałej sieci R. Dla stałych sieci bliskich najmniejszej z rozważanych tutaj wartości $R = 2a_0$ poprawki te nie przekraczają jednak 0.03 Ry na węzeł i wydają się być zbieżne ze wzrostem N.

Inaczej wygląda sytuacja dla amplitud drgań zerowych, przedstawionych na Rysunku 5.11. Zgodnie z oczekiwaniami, amplitudy drgań zerowych wydają się rosnąć nieograniczenie ze wzrostem liczby N atomów w układzie. Względne amplitudy dla układów liczących $N = 3 \div 10$ atomów osiągają dość znaczne wartości $\Delta R/R = 0.05 \div 0.07$, które zbliżają się zbliżać, ze wzrostem N, do umownego kryterium Lindemanna topnienia kryształów $\Delta R/R \approx 0.1$. Dodatkowo, względne amplitudy wyraźnie rosną ze wzrostem stałej sieci R, co sugeruje możliwość zmiany uporządkowania geometrycznego układu dla dużych R. Z tego powodu, interesujące wydaje się uwzględnienie, w ramach modelu rozszerzonego, możliwości dimeryzacji, czyli łączenia się par atomów łańcucha w cząsteczki. Zajmujemy się tym w następnym rozdziale.



Rysunek 5.2: Funkcja Wanniera dla łańcucha N = 8 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, zbudowana z funkcji atomowych typu 1s z parametrem wariacyjnym $\alpha = 1$ (*linia przerywana*), oraz optymalnym $\alpha_{min} = 1.753/a_0$ (*linia ciągła*). Uwzględniono wszystkie całki przekrywania funkcji atomowych; stała sieci łańcucha wynosi $R = 2a_0$.



Rysunek 5.3: Parametry mikroskopowe hamiltonianu łańcucha liniowego N = 8 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, liczone w bazie atomowej (primowane), odpowiadające oddziaływaniom najbliższych sąsiadów, w funkcji stałej sieci. *Linie przerywane:* funkcje atomowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 5.4: Parametry mikroskopowe hamiltonianu łańcucha liniowego N = 8 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, liczone w bazie atomowej (primowane), odpowiadające oddziaływaniom drugich sąsiadów, w funkcji stałej sieci. *Linie przerywane:* funkcje atomowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 5.5: Współczynniki rozwinięcia dokładnych funkcji Wanniera na funkcje atomowe typu 1s dla łańcucha N = 8 atomów wodoru. *Linie przerywane:* funkcje atomowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 5.6: Parametry mikroskopowe hamiltonianu łańcucha liniowego N = 8 atomów wodoru, w bazie atomowej dokładnych funkcji Wanniera, odpowiadające oddziaływaniom najbliższych sąsiadów, w funkcji stałej sieci. *Linie przerywane:* funkcje atomowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 5.7: Parametry mikroskopowe hamiltonianu łańcucha liniowego N = 8 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, w bazie dokładnych funkcji Wanniera, odpowiadające oddziaływaniom drugich sąsiadów, w funkcji stałej sieci. *Linie przerywane:* funkcje atomowe bez optymalizacji, *linie ciągłe:* z optymalizacją.



Rysunek 5.8: Energia stanu podstawowego E_G łańcuchów skończonych $N = 2 \div 8$ atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, w modelu rozszerzonym, w funkcji stałej sieci R. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder. Wszystkie krzywe odpowiadają optymalnej wartości parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s.



Rysunek 5.9: Optymalna wartość parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s dla łańcuchów skończonych $N = 2 \div 8$ atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, w modelu rozszerzonym, w funkcji stałej sieci R.



Rysunek 5.10: Poprawka do energii stanu podstawowego pochodząca od drgań zerowych jonów sieci, wysumowana po wszystkich modach normalnych, dla łańcuchów skończonych $N = 3 \div 8$ atomów wodoru w modelu rozszerzonym z periodycznymi warunkami brzegowymi, w funkcji stałej sieci.



Rysunek 5.11: Względna amplituda drgań zerowych jonów sieci, z uwzględnieniem wszystkich modów normalnych, dla łańcuchów skończonych $N = 3 \div 8$ atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi, w ramach modelu rozszerzonego, w funkcji stałej sieci.

6 Dimeryzacja

6.1 Baza dokładnych funkcji Wanniera

W tym rozdziale przedstawimy modyfikację konstrukcji dokładnych funkcji Wanniera (por. Rozdział 5) dla łańcucha z możliwością dimeryzacji, czyli łączenia się par atomów w cząsteczki. Dla takiego układu definiujemy dwie podsieci, numerowane indeksem $\alpha = A, B$. Dalej przyjmujemy umownie, że podsieć Askłada się z atomów o numerach parzystych: $A = \{2i\}$, zaś B - z atomów o numerach nieparzystych: $B = \{2i + 1\}$, gdzie $i = 0, ..., N_D - 1$ jest numerem dimeru (w tym rozdziale rozważamy wyłącznie łańcuchy złożone z parzystej liczby atomów $N = 2N_D$). Możemy teraz zdefiniować dwie bazy równoważnych funkcji atomowych w poszczególnych podsieciach:

$$\Psi_i^A(\mathbf{r}) = \Psi_{2i}(\mathbf{r}), \qquad \Psi_i^B(\mathbf{r}) = \Psi_{2i+1}(\mathbf{r}); \tag{6.1}$$

oraz określić dla nich funkcje Blocha:

$$\Phi_k^A = \frac{\mathcal{N}_k^A}{N_D^{1/2}} \sum_{j=0}^{N_D - 1} \Psi_j^A \exp\left(i\frac{2\pi kj}{N_D}\right), \qquad \Phi_k^B = \frac{\mathcal{N}_k^B}{N_D^{1/2}} \sum_{j=0}^{N_D - 1} \Psi_j^B \exp\left(i\frac{2\pi kj}{N_D}\right);$$
(6.2)

gdzie indeks $k = 0, ..., N_D - 1$ numeruje punkty w pierwszej strefie Brillouina, zaś współczynniki normalizacyjne są określone wzorami:

$$\mathcal{N}_k \equiv \mathcal{N}_k^A = \mathcal{N}_k^B = \left(\sum_{p=0}^{N_D - 1} S_p^{AA} \cos \frac{2\pi kp}{N_D}\right)^{-1/2}.$$
(6.3)

Całki przekrywania funkcji atomowych, występujące w wyrażeniu (6.3) mogą być wyliczane z prostego uogólnienia wzoru (5.1): $S_{i-j}^{\alpha\beta} = S(R_{ij}^{\alpha\beta})$, gdzie $\alpha, \beta = A, B, i, j = 0, ..., N_D - 1$, przy czym stosujemy periodyczne warunki brzegowe: $i \pm N_D = i$, wobec czego można przyjąć: $i - j = 0, ..., N_D - 1$. Odległości $R_{ij}^{\alpha\beta}$ atomów łańcucha zostały zdefiniowane na Rysunku 6.1 jako długości krótszego łuku okręgu. Definicje odległości $R_{ij}^{\alpha\beta}$ wykazują symetrie: $R_{ji}^{\beta\alpha} = R_{ij}^{\alpha\beta}$ oraz $R_{ij}^{AA} = R_{ij}^{BB}$, które przenoszą się na wszystkie rozważane w tym rozdziale parametry z analogicznymi indeksami.

Jak łatwo sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, funkcje Blocha (6.2) ze współczynnikami normalizacyjnymi (6.3) spełniają relację ortonornalności dla każdej podsieci z osobna: $\langle \Phi_k^{\alpha} | \Phi_{k'}^{\alpha} \rangle = \delta_{kk'}$, jednak $\langle \Phi_k^A | \Phi_k^B \rangle \equiv S_{AB}(k) \neq 0$ (na ogół). Dokonujemy zatem ortogonalizacji funkcji Blocha dla całego układu w postaci:

$$\Phi_k^1 = \beta \left(\Phi_k^A + \gamma_k^* \Phi_k^B \right), \qquad \Phi_k^2 = \beta \left(\Phi_k^B + \gamma_k \Phi_k^A \right); \tag{6.4}$$

gdzie:

$$\gamma_k = -\frac{S_{AB}(k)}{1 + \sqrt{1 - |S_{AB}(k)|^2}},\tag{6.5}$$



Rysunek 6.1: Umowne wyobrażenie łańcucha z periodycznymi warunkami brzegowymi i możliwością dimeryzacji. Wprowadzamy dwie stałe sieci R_1 i R oraz dwie podsieci A, B; układ jest niezmienniczy ze względu na translacje o 2R, mamy także równoważność podsieci. Indeksy i, j są teraz numerami dimerów. Odległość definiujemy jako długość krótszego łuku okręgu.

$$\beta_k = \left(1 + \frac{|S_{AB}(k)|^2}{\left(1 + \sqrt{1 - |S_{AB}(k)|^2}\right)^2} - \frac{|S_{AB}(k)|^2}{1 + \sqrt{1 - |S_{AB}(k)|^2}}\right)^{-1/2}.$$
 (6.6)

Iloczyn skalarny funkcji Blocha dla podsieci (6.2), występujący we wzorach (6.5-6.6), wyraż się poprzez całki przekrywania funkcji atomowych $S_p^{\alpha\beta}$ w następujący sposób:

$$S_{AB}(k) = \mathcal{N}_k \sum_p \left(\frac{S_p^{AB} + S_p^{BA}}{2} \cos \frac{2\pi kp}{N_D} + i \frac{S_p^{AB} - S_p^{BA}}{2} \sin \frac{2\pi kp}{N_D} \right).$$
(6.7)

Ostatecznie, rozwinięcie funkcji Wanniera na funkcje atomowe ma postać:

$$w_i^{\alpha} = \sum_{i\alpha} \beta_{i-j}^{\alpha\beta} \Psi_j^{\beta}, \tag{6.8}$$

gdzie $\alpha, \beta = A, B, i, j = 0, ..., N_D - 1$. Wykonując odwrotne transformacje Fouriera dla zortonormalizowanych funkcji Blocha (6.4), otrzymujemy współczynniki rozwinięcia (6.8) jako:

$$\beta_p^{AA} = N_D^{-1} \sum_k \mathcal{N}_k \beta_k \cos \frac{2\pi kp}{N_D},\tag{6.9}$$

$$\beta_p^{AB} = N_D^{-1} \sum_k \mathcal{N}_k \beta_k \left(\operatorname{Re}\gamma_k \cos \frac{2\pi kp}{N_D} + \operatorname{Im}\gamma_k \sin \frac{2\pi kp}{N_D} \right), \qquad (6.10)$$

$$\beta_p^{BA} = N_D^{-1} \sum_k \mathcal{N}_k \beta_k \left(\operatorname{Re}\gamma_k \cos \frac{2\pi kp}{N_D} - \operatorname{Im}\gamma_k \sin \frac{2\pi kp}{N_D} \right), \qquad (6.11)$$

$$\beta_p^{BB} = \beta_p^{AA}.\tag{6.12}$$

Jak widać, wzory (6.9-6.12) posiadają symetrie winikające z geometrii układu, a dokładniej, z definicji odległości wprowadzonej na Rysunku 6.1: $\beta_p^{BB} = \beta_p^{AA}$, oraz $\beta_p^{AB} = \beta_{-p}^{BA}$.

6.2 Hamiltonian

Możemy dokonać prostego uogólnienia hamiltonianu łańcucha liniowego, zawierającego wszystkie całki dwucentrowe (5.7) na układ z dwiema podsieciami, numerowanymi indeksami $\alpha, \beta = A, B$:

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{i=0\\\alpha=A,B}}^{N_D-1} \left\{ \epsilon_a n_{i\alpha} + U n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow} + \sum_{j\beta < i\alpha} \left[\left(K_{i-j}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} J_{i-j}^{\alpha\beta} \right) n_{i\alpha} n_{j\beta} + 2J_{i-j}^{\alpha\beta} S_{i\alpha}^z S_{j\beta}^z + \sum_{\sigma} \left(t_{i-j}^{\alpha\beta} + V_{i-j}^{\alpha\beta} (n_{i\alpha\bar{\sigma}} + n_{j\beta\bar{\sigma}}) \right) \left(a_{i\alpha\sigma}^{\dagger} a_{j\beta\sigma} + \text{h.c.} \right) + J_{i-j}^{\alpha\beta} \left(S_{i\alpha}^{+} S_{j\beta}^{-} + \text{h.c.} \right) + J_{i-j}^{\alpha\beta} \left(a_{i\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{i\alpha\downarrow}^{\dagger} a_{j\beta\downarrow} a_{j\beta\uparrow} + \text{h.c.} \right) \right] \right\}, \quad (6.13)$$

gdzie relacja $i\alpha < j\beta$ odpowiada kolejności atomów w łańcuchu. Przy odpowiedniej definicji parametrów mikroskopowych, hamiltonian (6.13) będzie opisywał łańcuch liniowy z dimeryzacją.

Parametry hamiltonianu (6.13) są oczywiście zdefiniowane w bazie funkcji Wanniera, określonej wzorami (6.8-6.12). Wyrazimy je teraz za pomocą analogicznych parametrów, liczonych w bazie atomowej (6.1) i oznaczanych z primami:

$$\epsilon_a = \sum_{q\gamma} \left(\beta_q^{A\gamma}\right)^2 \epsilon'_a + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \beta_q^{A\gamma} \beta_{-r}^{A\delta} t'_{q-r}^{\gamma\delta}, \tag{6.14}$$

$$t_p^{\alpha\beta} = \sum_{q\gamma} \beta_q^{\alpha\gamma} \beta_{p-q}^{\beta\gamma} \epsilon'_a + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \beta_q^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} t'_{q-r}^{\gamma\delta}, \qquad (6.15)$$

$$U = \sum_{q\gamma} \left(\beta_q^{A\gamma}\right)^4 U' + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left[\left(\beta_q^{A\gamma} \beta_r^{A\delta}\right)^2 \left(K'_{q-r}^{\gamma\delta} + 2J'_{q-r}^{\gamma\delta}\right) + 4 \left(\beta_q^{A\gamma}\right)^3 \beta_r^{A\delta} V'_{q-r}^{\gamma\delta} \right],$$
(6.16)

$$K_{p}^{\alpha\beta} = \sum_{q\gamma} \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-q}^{\beta\gamma} \right)^{2} U' + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma} \beta_{p-r}^{\beta\delta} \right)^{2} K'_{q-r}^{\gamma\delta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma}} \right\} \right\} \right\} \right\}$$

$$+2\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\left[\beta_{r}^{\alpha\delta}\beta_{p-r}^{\beta\delta}J'_{q-r}^{\gamma\delta}+\left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-r}^{\beta\delta}+\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\beta_{r}^{\alpha\delta}\right)V'_{q-r}^{\gamma\delta}\right]\right\},\tag{6.17}$$

$$\begin{split} V_{p}^{\alpha\beta} &= \sum_{q\gamma} \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\right)^{3} \beta_{p-q}^{\beta\gamma} U' + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left\{ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\right)^{2} \left[\beta_{q}^{\alpha\delta}\beta_{p-r}^{\beta\delta} \left(K'_{q-r}^{\gamma\delta} + J'_{q-r}^{\gamma\delta}\right) + \right. \\ &+ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-r}^{\beta\delta} + 3\beta_{r}^{\alpha\delta}\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\right) V'_{q-r}^{\gamma\delta} \right] + \beta_{q}^{\alpha\gamma} \left(\beta_{r}^{\alpha\delta}\right)^{2} \beta_{p-q}^{\beta\gamma} J'_{q-r}^{\gamma\delta} \right\}, \end{split}$$
(6.18)
$$\begin{split} J_{p}^{\alpha\beta} &= \sum_{q\gamma} \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\right)^{2} U' + 2 \sum_{\substack{q\gamma,r\delta\\q\gamma>r\delta}} \left[\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{r}^{\alpha\delta}\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\beta_{p-r}^{\beta\delta} \left(K'_{q-r}^{\gamma\delta} + J'_{q-r}^{\gamma\delta}\right) + \right. \\ &+ \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-r}^{\beta\delta}\right)^{2} J'_{q-r}^{\gamma\delta} + 2\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-q}^{\beta\gamma} \left(\beta_{q}^{\alpha\gamma}\beta_{p-r}^{\beta\delta} + \beta_{r}^{\alpha\delta}\beta_{p-q}^{\beta\gamma}\right) V'_{q-r}^{\gamma\delta} \right]. \end{aligned}$$
(6.19)

Parametry dwucząstkowe hamiltonianu liczone w bazie atomowej (primowane), które występują po prawych stronach równań (6.14-6.19) są określone analogicznie jak dla cząsteczki H_2 (por. Rozdział 3):

$$K_{i-j}^{\alpha\beta} = K'(R_{ij}^{\alpha\beta}), \qquad V_{i-j}^{\alpha\beta} = V'(R_{ij}^{\alpha\beta}), \qquad J_{i-j}^{\alpha\beta} = J'(R_{ij}^{\alpha\beta});$$
(6.20)

gdzie zależności funkcyjne od odległości dane są wzorami (3.19-3.27). Dla elementów primowanych jednocząstkowych stosuje się ogólny schemat postępowania opisany w Uzupełnieniu C.

Po zakończeniu obliczeń, do energii stanu podstawowego dodajemy, jak w poprzednich przypadkach, wyraz opisujący odpychanie kulombowskie jąder, który tym razem ma postać:

$$E_{J-J} = \sum_{\substack{i\alpha,j\beta\\i\alpha < j\beta}} \frac{2}{R_{ij}^{\alpha\beta}},\tag{6.21}$$

gdzie warunek $i\alpha < j\beta$ przyjęto, aby każda para jąder była liczona tylko raz.

6.3 Wyniki numeryczne i dyskusja

W tym rozdziale, ze względu na znaczną komplikację rozważanego modelu w stosunku do badanych poprzednio, przedstawimy jedynie końcowe wyniki dotyczące stanu podstawowego, pomijając dyskusję zachowania parametrów mikroskopowych modelu w różnych bazach oraz współczynników rozwięcia funkcji Wanniera na funkcje atomowe typu 1s. Nadmienimy jedynie, że dla wszystkich badanych tutaj układów przeprowadzono test metody dla przypadku diagonalnego $R_1 =$ R i każdorazowo otrzymano wyniki zgodne z przedstawionymi w Rozdziale 5, w granicach dokładności numerycznej.

Energia stanu podstawowego dla łańcuchów liczących $N = 4 \div 8$ atomów wodoru w modelu z dimeryzacją (por. Rysunek 6.2), zachowuje się w funkcji stałej sieci R zupełnie podobnie jak dla układu bez dimeryzacji (por. Rysunek 5.8). Podobnie jak poprzednio, nie obserwujemy stanu związanego dla łańcucha. Analogiczne uwagi stosują się do optymalnej wartości parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s (por. Rysunek 6.3). Dokładniejszą analizę możemy przeprowadzić na podstawie wykresów zmian energii stanu podstawowego E_G na cząstkę i wartości $\alpha = \alpha_{min}$ po uwzględnieniu dimeryzacji (por. Rysunki 6.4 i 6.5, odpowiednio). Obie wielkości okazują się bardzo małymi poprawkami do wyników otrzymanych w ramach modelu bez dimeryzacji, zwłaszcza dla $N \ge 6$ (wyniki dla N = 4 możemy uważać za mniej dokładne, ponieważ dla większych N uwzględniamy dalsze oddziaływania w hamiltonianie i dalsze całki przekrywania przy konstrukcji "dokładnych" funkcji Wanniera). Jednak pewne tendencje jakościowe wydają się wyraźne: układ z dimeryzacją ma niższą energię dla małych stałych sieci R (por. Rysunek 6.4), ponadto wzrasta wówczas optymalna wartość parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{min}$ (por. Rysunek 6.5), co oznacza, że funkcje falowe jednocząstkowe silniej się koncentrują wokół jąder.

Powyższe obserwacje dodatkowo potwierdza Rysunek 6.6. Widzimy, że względne przesunięcia jąder na skutek dimeryzacji dla łańcuchów liczących $N \geq 6$ atomów nie przekraczają 10%. Równocześnie, dla wszystkich układów liczących $N = 4 \div 8$ atomów, obserwujemy zanik dimeryzacji powyżej wartości krytycznej stałej sieci $R \approx 6.3a_0$. Zjawisko to prawdopodobnie ma charakter przejścia fazowego typu porządek-nieporządek.

Ogólnie biorąc, rozważane w tym rozdziale zjawisko dimeryzacji wprowadza jedynie bardzo subtelne efekty energetyczne w łańcuchach liniowych, przy równoczesnym ogromnym wzroście kosztów obliczeniowych: dla każdej wartości stałej sieci R musimy przeprowadzić dwuwymiarową minimalizacją funkcjonału energii stanu podstawowego E_G , ze względu na parametry wariacyjne R_1 i α . Z tych powodów nie uwzględniamy zjawiska dimeryzacji w rozważaniach faz magnetycznych oraz przejścia metal-izolator w badanym układzie, które prowadzimy w następnym rozdziale. Tym bardziej, iż nie stabilizuje ona łańcucha liniowego.



Rysunek 6.2: Energia stanu podstawowego na węzeł E_G/N w funkcji stałej sieci R dla łańcuchów $N = 2 \div 8$ atomów wodoru z dimeryzacją. Uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder i przeprowadzono optymalizacją parametru α funkcji atomowej typu 1s oraz stałej sieci R_1 .



Rysunek 6.3: Optymalne wartości parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{min}$ funkcji atomowej typu 1*s* w funkcji stałej sieci *R* łańcuchów liniowych $N = 2 \div 8$ atomów wodoru z dimeryzacją. Wartość stałej sieci R_1 jest optymalna, uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.



Rysunek 6.4: Poprawki do energii stanu podstawowego E_G na węzeł, pochodzące od dimeryzacji, dla łańcuchów liniowych $N = 4 \div 8$ atomów wodoru w funkcji stałej sieci R. Wartości parametru wariacyjnego α funkcji atomowej typu 1s i stałej sieci R_1 są optymalne, uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.



Rysunek 6.5: Poprawki do optymalnej wartości parametru wariacyjnego $\alpha = \alpha_{min}$ funkcji atomowej typu 1*s*, pochodzące od dimeryzacji, dla łańcuchów liniowych $N = 4 \div 8$ atomów wodoru w funkcji stałej sieci *R*. Wartość stałej sieci *R*₁ jest optymalna, uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.



Rysunek 6.6: Względne przemieszczenie $1 - R_1/R$ atomów łańcuchów liniowych na skutek dimeryzacji, w funkcji stałej sieci R. Stała sieci R_1 i parametr wariacyjny α funkcji atomowej typu 1s są optymalne, uwzględniono odpychanie kulombowskie jąder.

7 Fazy magnetyczne i przejście metal-izolator

7.1 Parametry porządku dla łańcucha liniowego

Wprowadzimy tutaj kilka umownych wielkości θ_n , które będą służyć do opisu uporządkowania stanu podstawowego łańcucha liniowego. Wszystkie te wielkości mają charakter parametrów porządku, tzn. $0 \leq \theta_n \leq 1$, przy czym $\theta_n = 0$ odpowiada stanowi całkowicie nieuporządkowanemu, zaś $\theta_n = 1$: idealnie uporządkowanemu.

W pierwszej kolejności interesuje nas, czy badany układ posiada silne własności magnetyczne. Wielkością, która może to charakteryzować ilościowo, jest średni kwadrat spinu na węźle $\langle \mathbf{S}_i^2 \rangle$, (w tym rozdziale przyjmujemy, że jeżeli nie zdefiniowano inaczej, średniowanie odbywa się po stanie podstawowym $|g\rangle$ i wszystkich indeksach występujących wewątrz znaku średniej, w tym wypadku numerze węzła *i*). Jak łatwo sprawdzić z definicji (3.11): $0 \leq \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle \leq 3/4$, wobec czego odpowiednim parametrem porządku będzie:

$$\theta_S = \frac{4}{3} \left\langle \mathbf{S}_i^2 \right\rangle. \tag{7.1}$$

Duża wartość θ_S oznacza wysoką wartość spinu zlokalizowanego na każdym węźle, zatem silne własności magnetyczne układu. W szczególności, dla stanów atomowych $\langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = 3/4$. Oczywiście, ponieważ rozważamy tylko układy połówkowo wypełnione, dużej lub małej wartości θ_S będzie towarzyszyć, odpowiednio, mała lub duża liczba podwójnych obsadzeń w układzie, nie analizujemy jednak tutaj szczegółowo tego związku.

Następnie, w przypadku stwierdzenia silnych własności magnetycznych układu, możemy się zastanawiać, w jaki sposób są uporządkowane przestrzennie momenty magnetyczne zlokalizowane na poszcególnych elektronach. Najprostszą wielkością, służącą do opisu ilościowego tego uporządkowania, jest $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \rangle$, przy czym, jak łatwo sprawdzić: $-3/4 \leq \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \rangle \leq 1/4$. Wprowadzamy zatem parametr uporządkowania antyferromagnetycznego:

$$\theta_{AF} = -\frac{4}{3} \left\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \right\rangle. \tag{7.2}$$

Ujemna wartość θ_{AF} oznaczałaby uporządkowanie ferromagnetyczne układu, jednak w badanych tutaj sytuacjach nigdy takiej wartości nie stwierdzono. Liczono także wartość kwadratu spinu całkowitego układu $\langle \mathbf{S}_{tot}^2 \rangle = \langle (\sum_i \mathbf{S}_i)^2 \rangle$, otrzymując dla wszystkich przypadków $\langle \mathbf{S}_{tot}^2 \rangle = 0$, co oznacza, że stan podstawowy układu jest zawsze singletem spinowym. Pozwala to wykluczyć stan uporządkowany ferromagnetycznie z rozważań faz magnetycznych łańcucha liniowego atomów wodoru.

Najtrudniejszym do opisu ilościowego jest uporządkowanie metaliczne. Jako kryterium jakościowe przyjmujemy tutaj istnienie kuli Fermiego w przestrzeni

odwrotnej, która istnieje dla metali, zanika natomiast dla izolatorów. Zdefiniujemy teraz średnią liczbę elektronów w stanie pędowym $|k\sigma\rangle$, przy czym średniujemy po stanie podstawowym:

$$n_{k\sigma} = \left\langle g \left| a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} \right| g \right\rangle, \qquad \text{gdzie:} \qquad a_{k\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j} e^{-ikRj} a_{j\sigma}^{\dagger}. \tag{7.3}$$

Prostą charakterystyką rozkładu $\{n_{k\sigma}\}$, która osiąga wartość maksymalną dla rozkładu z kulą Fermiego, zaś minimalną dla rozkładu równomiernego, jest wariancja:

$$\sigma^2\{n_{k\sigma}\} = \frac{1}{2N} \sum_{k\sigma} n_{k\sigma}^2 - \left(\frac{1}{2N} \sum_{k\sigma} n_{k\sigma}\right)^2.$$
(7.4)

Ponieważ $0 \le n_{k\sigma} \le 1$, zatem zachodzi: $0 \le \sigma^2 \{n_{k\sigma}\} \le 1/4$ i jako parametr porządku dla przejścia metal-izolator możemy przyjąć:

$$\theta_{MI} = 4\sigma^2 \{ n_{k\sigma} \}. \tag{7.5}$$

Wysoka wartość θ_{MI} nie oznacza oczywiście, że układ z całą pewnością ma kulę Fermiego, w interesujących sytuacjach sprawdzamy ten fakt bezpośrednio, sporządzając wykres rozkładu elektronów w przestrzeni pędów.

Wszystkie rozważania prowadzone tym rozdziale dotyczą łańcuchów liniowych atomów wodoru w modelu rozszerzonym (por. Rozdział 5). W pierwszym przybliżeniu pomijamy tutaj zjawisko dimeryzacji dyskutowane w Rozdziale 6.

7.2 Wyniki numeryczne i dyskusja

Rysunek 7.1 przedstawia parametry uporządkowania zdefiniowane w poprzednim podrozdziale, w funkcji stałej sieci R łańcucha. Przykład krzywych dla N = 6 pokazuje silny wpływ optymalizacji bazy jednocząstkowej na fizykę rozważanego układu. W szczególności, dla funkcji falowych jednocząstkowych bez optymalizacji ($\alpha = 1/a_0$) mamy obszar o cechach izolatora dla $R < 2.4a_0$ oraz $R > 3.2a_0$, w obszarze pośrednim natomiast dominuje uporządkowanie metaliczne. Po optymalizacji bazy jednocząstkowej obraz istotnie się zmienia jakościowo: zależności wszystkich parametrów uporządkowania od stałej sieci R stają się monotoniczne, zatem definiują tylko dwa obszary fizyczne powyżej i poniżej pewnej wartości krytycznej stałej sieci R, którą możemy uważać za prawdopodobny punkt przejścia fazowego. Krzywe dla N = 10 na Rysunku 7.1 leżą w pobliżu krzywych dla N = 6, co nie pozwala sformułować wniosków ilościowych na temat skalowania parametrów porządku ze wzrostem N.

Szczególnie interesuje nas tutaj przejście fazowe metal-izolator. Parametr porządku dla tego przejścia θ_{MI} ma dość umowny charakter, a dokładniej wartość $\theta_{MI} \approx 0$ pozwala wykluczyć uporządkowanie metaliczne układu, jednak $\theta_{MI} \approx 1$ oznacza jedynie możliwość występowania uporządkowania metalicznego. W związku z tym rozważamy tutaj rozkłady elektronów w przestrzeni odwrotnej, przedstawione na Rysunkach 7.2-7.4 i bezpośrednio stosujemy kryterium jakościowe istnienia kuli Fermiego. Jak można było przewidywać, niefizyczny przykład N = 6bez optymalizacji bazy jednocząstkowej ($\alpha = 1/a_0$) daje dość osobliwe wyniki (por. Rysunek 7.2). W obszarze podejrzewanym o charakter metaliczny mamy minimum lokalne rozkładu dla k = 0, (por. krzywa dla $R = 2.5a_0$) co utrudnia sformułowanie jednoznacznych wniosków. Istotna poprawa następuje po wprowadzeniu optymalizacji bazy jednocząstkowej ($\alpha = \alpha_{min}$): rozkłady dla N = 6 (por. Rysunek 7.3) i N = 10 (por. Rysunek 7.4) mają cechy rozkładu Fermiego-Diraca, które zanikają ze wzrostem stałej sieci R.

Umownie zdefiniowane obszary o rozważanych typach uporządkowania przedstawiono w formie diagramu fazowego na Rysunku 7.5. Na tej podstawie możemy przypuszczać, że rozważany tutaj układ, na krzywej fizycznej $\alpha = \alpha_{min}$, jest izolatorem antyferromagnetycznym powyżej wartości stałej sieci $R \approx 3$, oraz metalem dla małych stałych sieci $R \approx 2$. Lokalizacja obszaru niemagnetycznego na Rysunku 7.5 wydaje się interesująca z punktu widzenia możliwych zmian dla przypadku temperatur skończonych: należy wówczas oczekiwać wzrostu powierzchni tego obszaru przy równoczesnym przemieszczeniu się krzywej $\alpha = \alpha_{min}$ w stronę niższych wartości α .

Przedstawione tutaj przypuszczenia co do uporządkowania stanu podstawowego układu nie mają oczywiście charakteru ilościowych wniosków. Takie wnioski można by sformułować dopiero po przeprowadzeniu skalowania z $N \to \infty$, co wymagałoby badania znacznie większych układów i nie było celem tej pracy; chodziło nam raczej o pokazanie różnorodności zjawisk występujących w prostym układzie jednowymiarowym atomów wodoru opisywanym przy pomocy realistycznego modelu uwzględniającego oddziaływania dalszych sąsiadów dla elektronów w stanach typu 1s.



Rysunek 7.1: Parametry porządku θ_S , θ_{AF} i θ_{MI} (por. definicje w tekście) w funkcji stałej sieci R dla łańcuchów liniowych N = 6 (*linie przerywane:* funkcje falowe bez optymalizacji, *linie ciągłe*: z optymalizacją) i N = 10 (*kropka-kreska*) atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi w modelu rozszerzo-nym.



Rysunek 7.2: Rozkład elektronów w pierwszej strefie Brillouina dla łańcucha liniowego N = 6 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi w modelu rozszerzonym bez optymalizacji funkcji falowych jednocząstkowych ($\alpha = 1/a_0$), dla kilku wartości stałej sieci R. Wartości na osi rzędnych są uśrednione po spinie $\sigma = \uparrow, \downarrow$.


Rysunek 7.3: Rozkład elektronów w pierwszej strefie Brillouina dla łańcucha liniowego N = 6 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi w modelu rozszerzonym z optymalizacją funkcji falowych jednocząstkowych ($\alpha = \alpha_{min}$), dla kilku wartości stałej sieci R. Wartości na osi rzędnych są uśrednione po spinie $\sigma = \uparrow, \downarrow$.



Rysunek 7.4: Rozkład elektronów w pierwszej strefie Brillouina dla łańcucha liniowego N = 10 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi w modelu rozszerzonym z optymalizacją funkcji falowych jednocząstkowych ($\alpha = \alpha_{min}$), dla kilku wartości stałej sieci R. Wartości na osi rzędnych są uśrednione po spinie $\sigma = \uparrow, \downarrow$.



Rysunek 7.5: Diagram fazowy łańcucha liniowego N = 8 atomów wodoru z periodycznymi warunkami brzegowymi w modelu rozszerzonym. Przyjęto umowne definicje poszczególnych obszarów: $\theta_M < 0.4$ dla obszaru *niemagnetycznego*, $\theta_{MI} > 0.6$ dla obszaru *metaliczanego*, oraz $\theta_{AF} > 0.6$ dla obszaru *antyferro-magnetycznego*. Linia ciągła: droga fizyczna układu $\alpha = \alpha_{min}$.

8 Podsumowanie, uwagi końcowe

Zasadniczą ideą tej pracy było połączenie metod obliczeń kwantowych dla układów skorelowanych fermionów na sieci (ścisła diagonalizacja hamiltonianu w przestrzeni Focka stanów układu wielocząstkowego) z jednoczesną optymalizacją funkcji falowej w jednocząstkowej przestrzeni Hilberta. Ten ogólny problem rozważono na stosunkowo prostym przykładzie skończonych łańcuchów liniowych (zawierających $N = 2 \div 10$ atomów), z periodycznymi warunkami brzegowymi, przy czym każdy atom wnosi jeden orbital do układu (model jednopasmowy). Uwzględniono przy tym wszystkie całki przekrywania w takim łańcuchu, a także wszystkie oddziaływania dwucentrowe (pominięto oddziaływania trzy- i czterocentrowe, co znajduje pewne uzasadnienie a posteriori).

Głównymi wynikami tej pracy są:

- niefizyczne zachowanie (*kolaps*) układu po zastosowaniu przybliżenia, w którym uwzględniamy całki przekrywania i oddziaływania tylko dla najbliższych sąsiadów w łańcuchu liniowym;
- brak *kolapsu* oraz brak *stanu związanego* dla modelu rozszerzonego jednopasmowego (z uwzględnieniem wszystkich całek przekrywania i oddziaływań dwucentrowych);
- znikomy wpływ dimeryzacji na charakterystyki stanu podstawowego łańcucha w modelu rozszerzonym jednopasmowym, w szególności fakt, że dimeryzacja nie stabilizuje takiego łańcucha;
- prawdopodobne istnienie fazy *metalicznej* układu dla stałej sieci $R/a_0 \approx 2$ oraz *antyferromagnetycznej* dla $R/a_0 \approx 3$ i większych wartości.

Jako problemy, które należałoby następnie rozważyć w celu realistycznego modelowania stanów skorelowanych układów makroskopowych w ramach tej metody, można wymienić:

- konstrukcję modelu efektywnego z oddziaływaniami o skończonym zasięgu, z równoczesną renormalizacją parametrów Hamiltonianu (usunięciem nieskończoności) przy przejściu granicznym $N \to \infty$;
- badanie charakterystyk stanów skorelowanych układu (w tym rozkładu Fermiego-Diraca, funkcji spektralnych, funkcji korelacji rozkładu ładunków) dla N ~ 100, co jest możliwe dla modeli z oddziaływaniami o skończonym zasięgu, w ramach metod grupy renormalizacji macierzy gęstości, w celu ilościowej analizy przejścia metal-izolator;
- wyjście poza model jednopasmowy, poprzez wprowadzenie funkcji atomowych typu 2s i 2p oraz dodatkowych parametrów wariacyjnych, w celu dokładnej dyskusji stabilności łańcucha jednowymiarowego z dimeryzacją;

• badanie układów dwu- i trójwymiarowych, ewentualnie z etapem pośrednim w postaci kilku oddziaływujących łańcuchów liniowych.

Podziękowania

Serdecznie dziękuję mojemu opiekunowi naukowemu, Prof. dr hab. J. Spałkowi, za poświęcony czas i liczne wskazówki, które umożliły powstanie tej pracy, a także Prof. dr hab. A. Fulińskiemu, dr hab. K. Rościszewskiemu, dr hab. J. Koniorowi, dr hab. W. Wójcikowi oraz dr R. Podsiadłemu ze cenne uwagi dotyczące pracy. Praca wchodziła w zakres zadań grantu badawczego KBN Nr 2P03B 092 18.

Uzupełnienia

A Zrenormalizowane równanie falowe dla modelu jednopasmowego

Poniżej omówimy krótko poszczególne wielkości występujące w równaniu wariacyjnym (2.17) na funkcję atomową $\Psi(\mathbf{r})$ w modelu jednopasmowym.

Zależności funkcjonalne parametrów mikroskopowych w bazie atomowej t'_{ij} , V'_{ijkl} , są widoczne po jawnym rozpisaniu ich definicji w postaci całek:

$$t'_{ij}[\Psi] = \int d^3 \mathbf{r} \Psi_i(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}), \qquad (A.1)$$

$$V_{ijkl}'[\Psi] = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \Psi_i(\mathbf{r}_1) \Psi_j(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_k(\mathbf{r}_1) \Psi_l(\mathbf{r}_2); \qquad (A.2)$$

i podstawieniu $\Psi_n(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), n = i, j, k, l.$ Obliczając pochodne wariacyjne $\delta t'_{ij}/\delta \Psi(\mathbf{r}) \ \delta V'_{ijkl}/\delta \Psi(\mathbf{r})$ występujące w równaniu (2.17) korzystamy ze wzoru:

$$\frac{\delta}{\delta\Psi(\mathbf{r}_0)}\Psi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) = \delta^{(3)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_0), \qquad (A.3)$$

który wynika wprost z definicji (2.18), a następnie w każdym składniku wykonujemy całkowanie po tej zmiennej, która występuje w argumencie delty Diraca. Po krótkim rachunku otrzymujemy:

$$\frac{\delta t'_{ij}}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = T(\mathbf{R}_i - \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{r}) + T(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i + \mathbf{r}), \qquad (A.4)$$

oraz:

$$\frac{\delta V_{ijkl}'}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = \int d^3 \mathbf{r}' \left[\Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) V(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}' + \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k + \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) + \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) V(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_k) \Psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l + \mathbf{r}) + \Psi(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i + \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) V(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}' + \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) + \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) \Psi(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j + \mathbf{r}) V(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_l - \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_k) \right].$$
(A.5)

Wyrażenie (A.5) otrzymano bezpośrednio, stosując wzór (A.3) odpowiednią liczbę razy, zaś w wyprowadzeniu (A.4) wykorzystano dodatkowo z twierdzenie Gaussa-Greena-Ostrogradzkiego [24] do przerzucania operatora ∇^2 , występujęcego w jednocząstkowym składniku hamiltonianu w reprezentacji pierwszego kwantowania $T(\mathbf{r})$, z delty Diraca na całkowaną funkcję, przy założeniu, że $\Psi(\mathbf{r})$ maleje odpowiednio szybko w nieskończoności. Jak łatwo zauważyć, prawa strona wzoru (A.4) zawiera operator różniczkowy ∇^2 , zaś we wzorze (A.5) pozostaje jedno całkowanie. Dlatego zrenormalizowane równanie falowe (2.17) ma charakter różniczkowo - całkowy.

Kolejnymi składnikami równania (2.17), które podamy tutaj w sposób jawny, są macierze Jacobiego transformacji parametrów mikroskopowych hamiltonianu, liczonych w bazie atomowej { $\Psi_i(\mathbf{r})$ }, do bazy funkcji Wanniera { $w_i(\mathbf{r})$ }. Aby je otrzymać, podstawimy najpierw ogólne rozwinięcie funkcji Wanniera na funkcje atomowe (2.16) do definicji $t_{ij} = \langle w_i | T | w_j \rangle$, $V_{ijkl} = \langle w_i w_j | V | w_k w_l \rangle$:

$$t_{ij} = \sum_{i'j'} \beta_{ii'} \beta_{jj'} \langle w_{i'} | T | w_{j'} \rangle = \sum_{i'j'} \beta_{ii'} \beta_{jj'} t'_{i'j'}, \qquad (A.6)$$

$$V_{ijkl} = \sum_{i'j'k'l'} \beta_{ii'}\beta_{jj'}\beta_{kk'}\beta_{ll'} \langle w_{i'}w_{j'} | V | w_{k'}w_{l'} \rangle = \sum_{i'j'k'l'} \beta_{ii'}\beta_{jj'}\beta_{kk'}\beta_{ll'}V'_{i'j'k'l'}.$$
 (A.7)

Stąd odczytujemy:

$$\frac{\partial t_{ij}}{\partial t_{i'j'}} = \beta_{ii'}\beta_{jj'}, \qquad \frac{\partial V_{ijkl}}{\partial V'_{i'j'k'l'}} = \beta_{ii'}\beta_{jj'}\beta_{kk'}\beta_{ll'}.$$
(A.8)

Szczególne przypadki, w których możemy wykonać jawnie część sumowań we wzorach (A.6-A.7) zastały omówione w Rozdziałach 3-5. Uogólnienie na układ liniowy z dwiema podsieciami, które trzeba wprowadzić dla modelu z dimeryzacją, przedstawiono w Rozdziałe 6.

B Atomowe jednostki energii

W pracy rozważamy wyłącznie układy elektronów w polu kulombowskim punktowych jonów sieci krystalicznej o ładunku +e każdy. Jedno- i dwucząstkowy składnik hamiltonianu w reprezentacji pierwszego kwantowania dla takiego układu, zapisane w jednostkach Gaussa, mają postać (odpowiednio):

$$T(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \qquad V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}; \qquad (B.1)$$

 $gdzie{\mathbf{R}_{j}}$ są położeniami jonów sieci.

Atomowymi jednostkami długości i energii są, odpowiednio, promień Bohra i Rydberg, zdefiniowane następująco:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ Å}, \qquad E_a = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV} = 1 \text{ Ry}.$$
 (B.2)

Jednostki (B.2) wykorzystamy teraz do przeskalowania wielkości występujących we wzorach (B.1):

$$\mathbf{r} \to \frac{\mathbf{r}}{a_0}, \qquad \nabla^2 \to \frac{1}{a_0^2} \nabla^2, \qquad E \to \frac{E}{E_a};$$
 (B.3)

gdzie przez E oznaczono umownie wszystkie wielkości o wymiarze energii, zaś parametry \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , \mathbf{R}_j skalują się tak samo jak \mathbf{r} .

Podstawienie (B.3) prowadzi do przekształcenia jednocząstkowego składnika hamiltonianu do postaci:

$$T(\mathbf{r}) \to -\left(\frac{1}{E_a a_0^2}\right) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \left(\frac{a_0}{E_a}\right) \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|},\tag{B.4}$$

zaś składnik dwucząstkowy transformuje się podobnie jak potencjał sieci w składniku jednocząstkowym:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rightarrow \left(\frac{a_0}{E_a}\right) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$
 (B.5)

Po podstawieniu wzorów (B.2) i prostych przekształceniach otrzymujemy, ostatecznie wyrażenia na składniki hamiltonianu w reprezentacji pierwszego kwantowania w jednostkach atomowych:

$$T(\mathbf{r}) = -\nabla^2 - \sum_j \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \qquad V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$
 (B.6)

W Rozdziałach 3-6 można znaleźć różne wersje wzorów (B.6), dla poszczególnych geometrii sieci.

C Parametry jednocząstkowe hamiltonianu w bazie atomowej

Podobnie jak w Uzupełnieniu B, rozważamy tutaj układ elektronów w polu kulombowskim nieruchomych, punktowych jonów sieci o ładunku +e każdy. Przedstawione poniżej rozumowanie dotyczy sieci jednowymiarowych z jonami w pozycjach { \mathbf{R}_j }, w zasadzie bez dodatkowych założeń na temat symetrii sieci (jak np. niezmienniczość translacyjna), uproszczenia wynikające z symetrii zostaną każdorazowo krótko omówione.

Energia atomowa $\epsilon'_a = \langle \Psi_i | T(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle$, wyrażono w atomowych jednostkach energii (por. Uzupełnienie B), wynosi:

$$\epsilon'_{a} = \left\langle \Psi_{i} \left| -\nabla^{2} - \sum_{j} \frac{2}{r_{j}} \right| \Psi_{i} \right\rangle =$$
$$= \alpha^{2} - 2\alpha + \sum_{j \neq i} \left[-\frac{2}{R_{ij}} + \exp(-2\alpha R_{ij}) \left(2\alpha + \frac{2}{R_{ij}} \right) \right]; \quad (C.1)$$

gdzie wprowadzono oznaczenia: $r_j \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|, R_{ij} \equiv |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$, oraz wykonano elementarne całkowania.

W ogólnej sytuacji, wyrażenie (C.1) zależy oczywiści od węzła sieci *i*, względem którego jest obliczane. Niezależność ϵ'_a od *i* dla układów rozważanych w Rozdziałach 3-7 jest skutkiem symetrii poszcególny zagadnień. I tak, w przypadku molekuły H₂ (por. Rozdział 3) równoważność węzłów wynika z symetrii względem odbicia przestrzennego, w przypadku łańcuchów z periodycznymi warunkami brzegowymi (por. Rozdziały 4, 5, 7) - niezmienniczości względem translacji o stałą sieci *R*, zaś w przypadku łańcucha z dimeryzacją (por. Rozdział 6) - niezmienniczości względem translacji o 2*R*, oraz, niezależnej od niej, symetrii odbiciowej.

Obliczymy teraz, w bazie atomowej $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$, i atomowych jednostkach energii (por. Uzupełnienie B), całkę przeskoku (hoppingu) elektronu pomiędzy węzłem *i*-tym i *j*-tym sieci jonów $\{\mathbf{R}_k\}$:

$$t_{ij}' = \left\langle \Psi_i \left| -\nabla^2 - \sum_k \frac{2}{r_k} \right| \Psi_j \right\rangle = \tau_0 - 2\sum_k \tau_{ikj}, \qquad (C.2)$$

gdzie zdefiniowano wielkości:

$$\tau_0 \equiv \langle \Psi_i | -\nabla^2 | \Psi_i \rangle = \alpha^2 e^{-\alpha a} \left(1 + \alpha a - \frac{1}{3} \alpha^2 a^2 \right), \tag{C.3}$$

$$\tau_{ikj} \equiv \int d^3 r \Psi(r_i) \frac{1}{r_k} \Psi(r_j) = \frac{\alpha^3}{\pi} \int d^3 r \frac{e^{-\alpha(r_i+r_j)}}{r_k}; \qquad (C.4)$$

a także, podobnie jak poprzednio, zmienne $r_i \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| (r_j, r_k$ - analogicznie, por. Rysunek C.1) oraz odległości węzłów $a \equiv R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. Aby przekształcić całkę



Rysunek C.1: Definicje wielkości geometrycznych występujących przy obliczaniu wkładu τ_{ikj} do całki przeskoku (hoppingu) elektronu t'_{ij} pomiędzy *i*-tym a *j*-tym węzłem sieci, pochodzącego od kulombowskiej studni potencjału wytworzonej przez *k*-ty jon sieci (por. opis w tekście).

we wzorze (C.4), wprowadzimy współrzędne sferoidalne $1 < \lambda < \infty$ oraz $-1 < \mu < 1,$ zdefiniowane wzorami:

$$a\lambda = r_i + r_j, \qquad a\mu = r_i - r_j, \qquad d^3r = \frac{\pi a^3}{4} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu;$$
 (C.5)

co prowadzi do wyrażenia:

$$r_k = \sqrt{\frac{a^2}{4}(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) + \left(\lambda\mu\frac{a}{2} - h\right)},$$
 (C.6)

gdzie h jest współrządną z-ową środka studni kulombowskiej wytworzonej przez k-ty węzeł sieci (por. Rysunek C.1). Całkowanie po zmiennej μ możemy wykonać analitycznie, otrzymując:

$$\tau_{ikj} = \frac{1}{2} \alpha^3 a^2 \int_1^\infty d\lambda \exp(-\alpha a\lambda) \left\{ \left[\lambda^2 \left(1 + (2h/a)^2 \right) + b/2 \right] \times \right] \times \log \frac{(2h\lambda/a - 1) - \sqrt{(2h\lambda/a - 1)^2 + b}}{(2h\lambda/a + 1) - \sqrt{(2h\lambda/a + 1)^2 + b}} + (3h\lambda/a - 1/2)\sqrt{(2h\lambda/a + 1)^2 + b} - (3h\lambda/a + 1/2)\sqrt{(2h\lambda/a - 1)^2 + b} \right\},$$
(C.7)

gdzie, dla skrócenia zapisu, zdefiniowano:

$$b = (\lambda^2 - 1) \left[1 - (2h/a)^2 \right].$$
 (C.8)

Całka zapisana wzorami szczególnie się upraszcza, gdy k = i lub k = j, czyli $h = \pm a/2$. Wówczas, po wykonaniu prostych przejść granicznych w funkcji podcałkowej, otrzymujemy:

$$\tau_{ijk} = \alpha^3 a^2 \int_1^\infty d\lambda \lambda e^{-\alpha a\lambda} = \alpha e^{-\alpha a} (\alpha a + 1).$$
 (C.9)

Podstawienie wzoru (C.9) do (C.2) oraz położenie a = R pozwala łatwo otrzymać wyrażenie na całkę przeskoku dla cząsteczki H₂ (3.20), stosowane również do łańcucha liniowego w przybliżeniu najbliższych sąsiadów (por. Rozdziałów 4).

W ogólnej sytuacji, całkowanie po λ we wzorze (C.7) musimy wykonywać numerycznie. W tym celu należy dokonać podstawienia $t = 1/\lambda$, aby całkować po przedziale skończynym 0 < t < 1 oraz stosować metody ze mniennym krokiem całkowania, ponieważ funkcja podcałkowa jest rozbieżna logarytmicznie w t = 1. W przypadku metody Simpsona [25] i dokładności numerycznej 10^{-6} Ry, obliczenie całki (C.7) wymagało znalezienia wartości funkcji podcałkowej dla $300 \div 400$ punktów, co zajmowało znikomo mały czas w porównaniu z potrzebnym do numerycznego wyznaczenia energii stanu podstawowego (por. Uzupełnienie D).

Obliczenia numeryczne można przyspieszyć, korzystając z symetrii poszczególnych zagadnień rozważanych w Rozdziałach 5-7. Wzór (C.2) określa N(N - 1)/2 całek hoppingu pomiędzy wszystkimi parami węzłów w sieci N - węzłowej. W przypadku zagadnień translacyjnie niezmienniczych, jak łańcuch liniowy z periodycznymi warunkami brzegowymi (por. Rozdziały 5, 7), całka przeskoku zależy tylko od różnicy indeksów: $t_{ij} = t_{i-j}$, mamy zatem jedynie $(N - N \mod 2)/2$ różnych całek. W przypadku łańcucha z dimeryzacją (por. Rozdział 6) liczba ta jest dwa razy większa, gdyż wartość hoppingu zależy jeszcze od podsieci, do której należy węzeł *i*-ty. Dodatkową redukcję liczby całkowań numerycznych dostajemy, we wszystkich przypadkach, po uwzględnieniu symetrii wyrażenia C.7 na τ_{ikj} przy zamianie $h \to -h$, oraz wzoru analitycznego (C.9) dla k = i oraz k = j.

D Numeryczne wyznaczanie stanu podstawowego metodami ścisłej diagonalizacji

Zastosowana w tej pracy metoda wyznaczania stanu podstawowego układu skorelowanych elektronów i jego charakterystyk należy do grupy metod ścisłej diagonalizacji. W metodach tych bezpośrednio konstruujemy macierz, będącą reprezentacją hamiltonianu w skończenie wymiarowej przestrzeni Hilberta układu, a następnie stosujemy do tej macierzy metody numeryczne algebry liniowej. Przykład, dla którego powyższy schemat da się zrealizować analitycznie (molekuła H₂), został przedstawiony w Rozdziale 3, tutaj przedstawimy kilka uwag dotyczących sytuacji ogólnej.

Przede wszystkim, interesuje nas tutaj wyłącznie stan podstawowy układu N_e elektronów na sieci zawierającej N węzłów, w modelu jednopasmowym. Pozwala to na znaczną redukcję wymiaru przestrzeni Hilberta układu. Ponieważ oddziaływania mają charakter długozasięgowy, możemy założyć, że podstawowy jest realizowany dla wypełnienia połówkowego układu $N_e = N$. Dalej, ze względu na symetrię względem obrotów w przestrzeni spinu, wystarczy rozważać podprzestrzeń z minimalną wartością rzutu spinu na wybraną oś kwantyzacji, tj. $S_{tot}^z = 0$ dla N parzystych lub $S_{tot}^z = 1/2$ dla N nieparzystych, co odpowiada liczbie elektronów ze spinem w górę $N_{\uparrow} = [N_e/2]$, gdzie [x] oznacza część całkowitą liczby x. Z prostych rozważań kombinatorycznych dostajemy wymiary przestrzeni Hilberta H_1 , H_2 , H_3 , dla poszczególnych przypadków:

$$H_1 \equiv H\{N, N_e = 0..2N, N_{\uparrow} = 0..N_e\}, \quad \dim H_1 = 4^N; \quad (D.1)$$

$$H_2 \equiv H\left\{N, N_e = N, N_{\uparrow} = 0..N_e\right\}, \qquad \dim H_2 = \begin{pmatrix} 2N\\ N \end{pmatrix}; \qquad (D.2)$$

$$H_3 \equiv H\left\{N, N_e = N, N_{\uparrow} = \left[\frac{N_e}{2}\right]\right\}, \qquad \dim H_3 = \left(\begin{array}{c}N\\[N/2]\end{array}\right)^2; \qquad (D.3)$$

gdzie wprowadzono symboliczne oznaczenie $H \{N, N_e, N_{\uparrow}\}$ dla przestrzeni Hilberta układu N węzłowego, zawierającego N_e elektronów, z których N_{\uparrow} ma spin w górę. Przykładowe wartości liczbowe zebrano w Tabeli D.1. Dla największych rozważanych w tej pracy układów, liczących $N = 8 \div 10$ atomów, opisana redukcja wymiaru przestrzeni Hilberta zadecydowała o możliwości ich badania numerycznego (obliczenia prowadzono na komputerze typu PC z procesorem Pentium oraz DEC Alpha). Równocześnie można pokazać, że dalsza redukcja wymiaru, związana z symetrią względem translacji o węzeł sieci, nie będzie już wpływać na czas obliczeń ani ilość potrzebnej pamięci. Powrócimy do tego problemu poniżej, po wprowadzeniu bazy przestrzeni Hilberta.

Wektory bazowe przestrzeni Hilberta rozważanych tutaj układów wielocząstkowych zapisujemy w reprezentacji liczb obsadzeń.

$$|v\rangle = |n_{1\uparrow}, ..., n_{N\uparrow}, n_{1\downarrow}, ..., n_{N\downarrow}\rangle.$$
 (D.4)

Tabela D.1: Redukcja pełnego wymiaru przestrzeni Hilberta układu elektronów na sieci N-węzłowej (dim H_1) po założeniu wypełnienia połówkowego $N_e = N$ (dim H_2) oraz minimalnej wartości rzutu spinu całkowitego na wybraną oś kwantyzacji $S_{tot}^z = 0$ dla N parzystych, $S_{tot}^z = 1/2$ dla N nieparzystych (dim H_3).

Ν	$\dim H_1$	$\dim H_2$	$\dim H_3$	$\dim H_1/\dim H_3$
2	16	6	4	4.00
4	256	70	36	7.11
6	4096	924	400	10.02
8	65536	12870	4900	13.37
10	1048576	184756	63504	16.51

Jest to szczególnie wygodna forma do przechowywania w pamięci komputera. Działanie operatorów kreacji i anihilacji na wektory postaci (D.4) definiujemy standardowo:

$$a_{i\sigma}^{\dagger} |..., n_{i\sigma}, ...\rangle = (-1)^{\nu_{i\sigma}} (1 - n_{i\sigma}) |..., n_{i\sigma} + 1, ...\rangle, \qquad (D.5)$$

$$a_{i\sigma} |..., n_{i\sigma}, ...\rangle = (-1)^{\nu_{i\sigma}} n_{i\sigma} |..., n_{i\sigma} - 1, ...\rangle, \qquad (D.6)$$

gdzie $\nu_{i\sigma}$ jest liczbą elektronów w stanach poprzedzających $i\sigma$, oraz, dla uproszczenia zapisu przyjęto konwencję $0 | ... \rangle \equiv 0$, również jeżeli zapis $| ... \rangle$ nie ma sensu wektora w reprezentacji Focka.

Definicje (D.5-D.6) pozwalają już w sposób jednoznaczny skonstruować reprezentację macierzową każdego z rozważanych w tej pracy hamiltonianów (por. Rozdziały 3-6): musimy po prostu obliczyć elementy $\langle u | \mathcal{H} | v \rangle$ dla wszystkich wektorów $|u\rangle$, $|v\rangle \in H_3$ (D.3). Możemy oczywiście bezpośrednio zadziałać operatorem \mathcal{H} na każdy spośród dim H_3 wektorów $|v\rangle$ a następnie zrzutować każdy z wyników na dim H_3 wektorów $|u\rangle$. Nie jest to jednak metoda zadowalająca, z uwagi na konieczność wykonania ~ $(\dim H_3)^2$ operacji (por. Tabela D.1). W praktyce, wektory bazowe $|v\rangle$ są uporządkowane w kolejności leksykograficznej (jako ciągi kombinacji) dzięki czemu, działając na każdy z nich kolejnymi składnikami operatora \mathcal{H} od razu identyfikujemy wyniki działania jako odpowiednie wektory bazowe $|u\rangle$ (lub wektor zerowy). Wykonujemy zatem dokładnie tyle operacji, ile jest niezerowych elementów $\langle u | \mathcal{H} | v \rangle$.

Podobną liczbę operacji wykonujemy później, szukając stanu podstawowego, przy każdorazowym obliczaniu średnich $\langle x_n | \mathcal{H} | x_n \rangle$, gdzie $|x_n\rangle$ jest przybliżeniem stanu podstawowego w *n*-tym kroku. W przypadku modelu rozszerzonego (por. Rozdział 5, uwaga dotyczy również przypadku z dimeryzacją, por. Rozdział 6) jest to liczba rzędu ~ $N^2 \dim H_3$. Aby skorzystać z symetrii względem operacji \mathcal{R} dyskretnej translacji przestrzennej o węzeł łańcucha, musimy wprowadzić za Nishino [12], bazę wektorów własnych operatora \mathcal{R} :

$$|u;k\rangle \equiv \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left(i\frac{2\pi kj}{N}\right) \mathcal{R}^{j} |u\rangle, \qquad (D.7)$$

do wartości własnych, odpowiednio: $\exp\left(i\frac{2\pi k}{N}\right)$, k = 0, ..., N - 1. Możemy wówczas rozważać problem w N niezależnych podprzestrzeniach, o wymiarze ~ dim H_3/N każda. Mamy jednak dodatkowe sumowanie po j, zatem liczba niezerowych elemntów w hamiltonianie dla każdej z podprzestrzeni wzrośnie o czynnik ~ N, zatem efektywnie nic nie zyskujemy. Powyższa uwaga dotyczy oczywiście wyłącznie sytuacji, gdy interesuje nas tylko stan podstawowy układu. W przypadku konieczności obliczania stanów wzbudzonych, redukcja wymiaru ma zwykle zasadnicze znaczenie dla efektywności metody, pomimo, że liczba niezerowych elementów hamiltonianu jako całości pozostaje stała [12]. Wobec powyższych uwag, w obliczeniach wykonywanych w ramach tej pracy nie korzystano z symetrii względem translacji dyskretnych \mathcal{R} .

Opisana konstrukcja reprezentacji macierzowej hamiltonianu pozwala sprowadzić problem jego diagonalizacji do zagadnienie wartości własnych, należącego do algebry liniowej. Istnieje szereg metod numerycznych dla tej klasy zagadnień. W przypadku, gdy interesują nas wszystkie wartości własne i wektory własne, szczególnie efektywne są metody QL i QR [26], jednak taka sytuacja ma miejsce niezwykle rzadko w przypadku układów skorelowanych elektronów. Zwykle fizyka układu jest zdeterminowana przez $\sim 10\%$ wektorów własnych o najniższych energiach własnych. W takich sytuacjach powszechnie stosowana jest metoda Lanczösa [27]. Metoda ta szczególnie się upraszcza, przybierając formę rozwinięcia w kumulanty [12], w przypadku, gdy interesuje nas wyłącznie stan podstawowy układu, jak ma to miejsce w tej pracy. Rząd rozwinięcia musi być przy tym na tyle wysoki, aby ostatnia poprawka nie przekraczała z góry założonego błędu numerycznego, który w tej pracy wynosił typowo 10^{-6} Ry. W praktyce, dla układów liczących $N = 6 \div 10$ atomów oznaczało to konieczność uwzględnienia $10^2 \div 10^3$ wyrazów rozwinięcia w obszarze silnych korelacji elektronowych $R/a_0 = 2 \div 3$, dla większych R lub małych N liczba ta szybko malała.

Ostatnim krokiem prowadzonych w ramach tej pracy obliczeń była jednolub dwuwymiarowa minimalizacja energii stanu podstawowego E_G , ze względu na parametr wariacyjny α funkcji atomowej typu 1s, lub α i stałą sieci R_1 w przypadku z dimeryzacją. Minimalizaję przeprowadzano z użyciem odpowiednio, jedno- lub dwuwymiarowej *metody simplex* [28], dokładność numeryczna na tym poziomie wynosiła typowo 10^{-5} Ry. W praktyce, konieczna do osiągnięcia takiej dokładności liczba powtórzeń procedury konstrukcji reprezentacji macierzowej hamiltonianu i wyznaczania energii stanu podstawowego (dla różnych wartości α lub α i R_1 , rozważanych w kolejnych krokach minimalizacji) wynosiła 20 ÷ 40 dla przypadku bez dimeryzacji i 100 ÷ 200 dla przypadku z dimeryzacją.

Literatura

- J. Spałek, Świat skorelowanych fermionów: lokalizacja Motta i ciecze kwantowe superciężkich kwazicząstek, Postępy Fizyki 51, 1 (2000).
- [2] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London) A276, 238 (1963).
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959); W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B **2**, 1324 (1970); K. A. Chao, J. Spałek, and A. M. Oleś, J. Phys. C **10**, L271 (1977).
- [4] J. Kondo, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehreinreich (Academic Press, New York, 1969) vol. 23, s. 184-281; J. R. Schrieffer and P. A. Wolf, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
- [5] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [6] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett **20**, 1445 (1968).
- [7] P. B. Wiegman, Zh. Exp. Teor. Fiz. **31**, 392 (1980); N. Andrei, Phys. Rev. Lett. **45**, 379 (1980); P. B. Wiegman, Phys. Lett. **80B**, 163 (1980);
 N. Kawakami and A. Okiji, Phys. Lett. **86A**, 483 (1981)
- [8] H. Tsunetsugu, M. Sigrist, and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. 69, 809 (1997).
- [9] J. Spałek, R. Podsiadły, W. Wójcik, A. Rycerz, Optimization of singleparticle basis for exactly soluble models of correlated electrons, Phys. Rev. B 61, w druku.
- [10] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions (London, 1990); F. Gebhardt, The Mott Metal-Insulator Transitions (Springer Vg., Berlin, 1990); J. Spałek and W. Wójcik, w Spectroscopy of the Mott Insulators and Correlated Metals, Springer Series in Solid State Sciences, vol. 119 (Springer Vg., Berlin, 1995) s. 44-65.
- [11] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, Zjawiska krytyczne. Wstęp do teorii grupy renormalizacji. (PWN, Warszawa 1998) s. 429.
- [12] T. Nishino and J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jpn. 59, 253 (1990); T. Nishino, Electron Correlation Effects in Low Dimensional Periodic Systems, nieopublikowane.
- [13] S. R. White, Phys. Rev. Lett. 69, 2836 (1992); Phys. Rev. B 48, 10345 (1993); S. Ramasesha, S. K. Pati, Z. Shuai and J. L. Brédas, The Density Matrix Renormalization Group Method: Application to the Low-lying Electronic States in Conjugated Polymers, nieopublikowane.

- [14] H. F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. 10, 545 (1959); M. Suzuki, Prog. Theor.
 Phys. 56, 1454 (1976); M. Suzuki, S. Miyashita and A. Kuroda, Prog. Theor.
 Phys. 58, 1377 (1977).
- [15] J. E. Hirsh and H. Q. Lin, Phys. Rev. B 37, 5070 (1988); S. Sorella, S. Baroni, R. Car, and M. Parinello, Europhys. Lett. 8, 663 (1989); M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2650 (1989); S. R. White, D. J. Scalapino, R. L. Sugar, N. E. Bickers, and R. T. Scaletter, Phys. Rev. B 39, 839 (1989).
- [16] M. H. Kalos and F. Pederiva; G. B. Bachelet and A. C. Cosentini; E. Koch; O. Gunnarsson and R. M. Martin; w *Quantum Monte Carlo in Physics and Chemistry*, ed. M. P. Nightingale and C. J. Umrigar, Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol. 525 (NATO Science Series, New York 2000).
- [17] R. H. Svendsen, J.-S. Wang, Phys. Rev. Lett 58, 86 (1987); U. Wolf, Phys. Rev. Lett 62, 361 (1989).
- [18] M. M. Maśka, Phys. Rev. B 57 8755 (1998); D. Sénéchal, D. Perez, and M. Piorro-Ladriére, Phys. Rev. Lett. 84 522 (2000).
- [19] J. Spałek, A. M. Oleś and K. A. Chao, Phys. Status Solidi (b), **108**, 329 (1981); J. de Boer and A. Schadschneider, Phys. Rev. Lett. **75**, 4298 (1995).
- [20] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York 1963) vol. 1, s. 50.
- [21] W. Kołos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49, 404 (1968).
- [22] K. Zalewski, Wykłady z nierelatywistycznej mechaniki kwantowej (PWN, Warszawa 1997); błędy w metodzie wariacyjnej: s. 98, energia stanu podstawowego atomu helu: s. 100.
- [23] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego (PWN, Warszawa 1999); relacja dyspersji dla fononów: s. 120, amplituda drgań: s. 129.
- [24] K. Maurin, Analiza, część pierwsza: Elementy (PWN, Warszawa 1974), s. 449.
- [25] R. L. Burden, J. D. Faires, *Numerical Analysis* (Prindle, Weber and Schmidt, Boston 1985), s. 164-176.
- [26] J. H. Wilkinson, The algebraic eigenvalue problem (Clarendon Press, Oxford 1965); J. H. Wilkinson and C. Reinsch, Handbook for automatic computation, vol. 2: Linear algebra (Springer Vg., Berlin 1971).

- [27] C. Lanczos, J. Res. Nat. Bur. Std. 45, 255 (1950); J. K. Cullum and R. A. Willonghby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computation* (Birkhauser, Boston, 1985). E. Dagotto and A. Moreo, Phys. Rev. D 31, 865 (1985).
- [28] S. Brandt, Analiza danych. Metody obliczeniowe i statystyczne (PWN, Warszawa 1998), s. 409.