

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

Andrzej Klejnberg

Parowanie trypletowe zaindukowane  
regułą Hunda: granica silnych korelacji

Rozprawa doktorska  
Promotor: prof. dr hab. Józef Spałek

Cieńska – Kraków, 2006



## Streszczenie

W pracy rozważamy parowanie trypletowe w przestrzeni rzeczywistej w granicy silnych korelacji. Hamiltonian opisujący to parowanie zawiera oddziaływanie par elektronów w stanach spinowych zarówno trypletowych jak i singletowych, przy założeniu równoważnych orbitali w całej przerwie oraz dla wypełnienia pasma  $n \leq 1$ . Na początku pracy wyprowadzamy ogólny sposób konstrukcji takich hamiltonianów, opisujących parowanie w przestrzeni rzeczywistej, przy założeniu dowolnej postaci wyjściowych hamiltonianów Hubbarda. Metoda ta jest uogólnieniem wcześniejszego podejścia J. Spałka dla jednopasmowego modelu Hubbarda i stanowi rozszerzenie modelu t-J na przypadek parowania skorelowanych elektronów w zdegenerowanych pasmach. Stosując pomocnicze kwazicząstki holony i spinony oraz korzystając z przybliżenia średniego pola diagonalizujemy tak otrzymany hamiltonian, za pomocą transformacji Bogolubowa. Otrzymujemy, że energia swobodna zależy od wypełnienia pasma  $n$  oraz wartości oddziaływań  $J/U$  i  $t/U$ , gdzie  $J$  jest całką wewnątrzatomowego oddziaływania wymiennego typu Hunda,  $U$  opisuje wewnątrzatomowe oddziaływanie kulombowskie, natomiast  $t$  jest całką przerwy. Dla przypadku dwuwymiarowego otrzymujemy, że możliwe są następujące fazy spinowych stanów trypletowych RVB: s, s+id, d i mieszana. Wyliczyliśmy zależności ciepła właściwego oraz szybkości relaksacji spinowo-sieciowej od temperatury. Dla tej ostatniej wielkości otrzymaliśmy, że w niektórych przypadkach nie występuje tzw. pik koherencji Hebla-Slichtera. W trzech wymiarach założyliśmy, że zależność parametru przerwy jest taka sama jak energia pasmowa. Możliwość kondensacji holonów powoduje, że pojawia się tutaj faza nadprzewodząca, której temperatura krytyczna jest określona przez mniejszą z temperatur kondensacji holonów i pojawienia się parametru RVB. W zależności szybkości relaksacji spinowo-sieciowej od temperatury pojawiły się piki koherencji. Wyprowadzamy także poprawkę trzeciego rzędu do hamiltonianu dla wypełnienia pasma  $n \leq 1$  oraz hamiltoniany w granicy silnych korelacji dla wypełnień  $1 \leq n \leq 2$  oraz  $2 \leq n \leq 3$ . Podajemy w jaki przybliżony sposób można rozwiązać oba przypadki. W Suplemencie został przedstawiony inny mechanizm parowania trypletowego, który ma zastosowanie do mniejszych wartości oddziaływania, i dotyczy parowania lokalnego elektronów zaindukowanego regułą Hunda.

Słowa kluczowe: elektrony skorelowane w zdegenerowanych pasmach, modele typu t-J, nadprzewodnictwo, parowanie trypletowe, diagramy fazowe, szybkość relaksacji spinowo-sieciowej



## Podziękowania

Wyrażam podziękowanie profesorowi Józefowi Spałkowi za pomoc naukową oraz ufundowanie stypendium w ramach Jego subsydium profesorskiego Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, które pomogło mi w ukończeniu tej rozprawy. Dziękuję także za wsparcie w ramach grantu Nr 1P03B 001 29 przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyki oraz Instytutowi Fizyki UJ za reaktywowanie mojego stypendium doktoranckiego i za pokrycie kosztów moich pobytów na konsultacjach i egzaminach w Krakowie.



# Spis treści

1. Wstęp .....	9
1.1. Historia nadprzewodnictwa .....	9
1.2. Treść rozprawy .....	14
2. Uogólniony model nadprzewodnictwa dla wypełnienia pasma $n \leq 1$ .....	16
2.1. Model t-J .....	16
2.2. Kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne .....	18
2.3. Uogólniony hamiltonian efektywny .....	21
2.3.1. Przeniesienie własności stanów $A_{i\gamma}^\dagger  0\rangle$ na stany $B_{ij\gamma}^\dagger  0\rangle$ .....	25
2.3.2. Uogólniony spin elektronów w stanach $A_{i\gamma}^\dagger  0\rangle$ oraz $B_{ij\gamma}^\dagger  0\rangle$ .....	26
2.3.3. Składowa uogólnionego spinu elektronów w stanach $A_{i\gamma}^\dagger  0\rangle$ oraz $B_{ij\gamma}^\dagger  0\rangle$ ..	29
2.4. Wprowadzenie bozonów i fermionów pomocniczych .....	30
3. Hamiltonian efektywny dla rzeczywistego pasma $e_g$ .....	34
4. Własności fizyczne modelu ekwiwalentnych orbitali .....	38
4.1. Wyprowadzenie hamiltonianu .....	38
4.2. Para elektronów w pustym paśmie .....	40
4.3. Energia swobodna w obrazie holonów i spinonów .....	45
4.4. Przypadek dwuwymiarowy .....	50
4.4.1. Równania na minimum energii swobodnej .....	52
4.4.2. Przypadek $\delta = 0$ .....	53
4.4.3. Przypadek $\delta > 0$ .....	61
4.5. Jądro rejonans magnetyczny .....	71
4.5.1. Hamiltonian oddziaływania nadsubtelnego .....	71
4.5.2. Transformacja Bogolubowa .....	74
4.5.3. Prawdopodobieństwo przejścia .....	75
4.5.4. Wyliczenie szybkości relaksacji spinowo-sieciowej .....	77
4.5.5. Wyniki obliczeń numerycznych .....	78
4.6. Przypadek trójwymiarowy .....	81
4.6.1. Równania na minimum energii swobodnej .....	82
4.6.2. Najprostszy przypadek: $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ .....	83
5. Dalsze przypadki uogólnionych hamiltonianów efektywnych .....	88

5.1. Poprawka wyższego rzędu dla wypełnienia pasma $n \leq 1$ .....	88
5.2. Uogólniony hamiltonian efektywny dla wypełnienia pasma $1 \leq n \leq 2$ .....	90
5.3. Uogólniony hamiltonian efektywny dla wypełnienia pasma $2 \leq n \leq 3$ .....	94
6. Podsumowanie wyników rozprawy .....	100
Dodatek A: Diagonalizacja hamiltonianu atomowego .....	106
Dodatek B: Wyprowadzenie uogólnionego hamiltonianu efektywnego dla $n \leq 1$ ....	107
Dodatek C: Identyczność hamiltonianu zawierającego operatory parowania i hamiltonianu wyrażonego przez $\mathbf{L}_i$ oraz $\mathbf{S}_i$ .....	109
Dodatek D: Gęstość stanów .....	111
Dodatek E: Temperatury przejść fazowych .....	116
Dodatek F: Pochodne temperaturowe parametrów porządku dla $n = 1$ .....	120
Dodatek G: Obliczenie całek występujących w $1/T_1$ .....	122
Bibliografia .....	124
Suplement: Hund's rule coupling as the microscopic origin of the spin-triplet pairing in a correlated and degenerate system .....	128



# 1. Wstęp

## 1.1. Historia nadprzewodnictwa

Historia nadprzewodnictwa rozpoczęła się w 1911 roku, kiedy to H. Kamerlingh Onnes badając oporność zestalonej rtęci, używając jako czynnika chłodzącego helu, w temperaturze 4.2 K zaobserwował zanik oporu [1]. Zjawisko to nazwano nadprzewodnictwem. W następnych latach zaczęto odkrywać nadprzewodnictwo w pierwiastkach metalicznych a także w ich stopach. Temperatura krytyczna  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodzący w czystym metalu osiągnęła dla Nb wartość 9.2 K [2].

Inną ważną własnością nadprzewodników, obok zaniku oporu jest usuwanie z wnętrza nadprzewodnika umieszczonego w niezbyt dużym polu magnetycznym strumienia magnetycznego, co oznacza, że są one doskonałymi diamagnetykami. Zjawisko to odkryli w 1933 roku W. Meissner i R. Ochsenfeld [3]. Zjawisko Meissnera, bo tak je nazwano polega na tym, że w cienkiej warstwie naskórkowej na powierzchni nadprzewodnika schłodzonego w polu magnetycznym poniżej  $T_c$  powstają trwałe prądy nadprzewodzące, które ekranują wnętrze nadprzewodnika tak, że całkowity strumień magnetyczny w jego wnętrzu wynosi zero. Linie pola na zewnątrz mają charakterystyczny kształt omijający nadprzewodnik. Teoretyczne wyjaśnienie tego zjawiska podali w 1935 roku F. London i H. London [4]. Zaproponowali oni fenomenologiczny model dwucieczkowy, w którym część elektronów jest w stanie nadprzewodzącym a część w stanie normalnym. Założyli, że elektrony w stanie nadprzewodzącym zachowują się tak, że nie wykazują oporu elektrycznego, czyli nie ulegają rozproszeniom na domieszkach, drganiach sieci itp. Korzystając z równań Maxwella otrzymali równania opisujące idealny metal. Zauważyli, że zjawisko niewnikania pola magnetycznego do nadprzewodnika można uzyskać ograniczając liczbę rozwiązań jednego z równań do równania nazywanego drugim równaniem Londonów, wyróżniając nadprzewodniki spośród innych idealnych przewodników. W wyniku uzyskali, że pole magnetyczne może wnikać do nadprzewodnika na bardzo małą głębokość  $\lambda$ , nazywaną londonowską głębokością wnikania, przy czym zanik pola jest wykładniczy.

Następnym krokiem do zrozumienia nadprzewodnictwa było zaproponowanie w 1950 roku przez V. L. Ginzburga i L. G. Landaua fenomenologicznej teorii nadprzewodnictwa [5]. Wprowadzili oni do opisu fazy nadprzewodzącej pewnego rodzaju zespoloną, skalarną funkcję falową  $\psi(\mathbf{r})$ , nazywaną parametrem porządku, którego kwadrat modułu jest inter-

pretowany jako lokalna gęstość nadprzewodzących elektronów. Z kolei, faza tego parametru jest związana z płynącym prądem nadprzewodzącym. Dodatkowo, parametr ten jest równy zero, gdy układ znajduje się w fazie normalnej. W teorii tej, obok londonowskiej głębokości wnikania  $\lambda$ , pojawia się także parametr nazywany długością koherencji Ginzburga-Landaua  $\xi$ , który określa największą odległość na jakiej zachodzą jeszcze istotne zmiany parametru porządku, gdy w jakimś punkcie powstanie zaburzenie. Stosunek obu parametrów  $\kappa = \lambda/\xi$  jest nazywany parametrem Ginzburga-Landaua i określa on rodzaj nadprzewodnika.

Na podstawie fenomenologicznej teorii Ginzburga-Landaua A. A. Abrikosow w 1952 roku pokazał, że należy rozróżnić dwa rodzaje nadprzewodników: nadprzewodniki I i II rodzaju [6]. Dla tych pierwszych parametr Ginzburga-Landaua  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ . Nadprzewodniki te umieszczone w polu magnetycznym wypychają je ze swego wnętrza (czyli znajdują się w stanie Meissnera) aż do pewnej krytycznej wartości pola magnetycznego  $H_c$ , kiedy to przechodzą do stanu normalnego. W przypadku nadprzewodników drugiego rodzaju parametr Ginzburga-Landaua spełnia nierówność:  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ . Nadprzewodniki te umieszczone w polu magnetycznym wypychają je poniżej pewnej charakterystycznej wartości pola  $H_{c1}$ . Zatem występuje tutaj zjawisko Meissnera, podobnie jak dla nadprzewodników I rodzaju. Powyżej tej wartości strumień pola magnetycznego wnika do nadprzewodnika w postaci włókien, równoległe ustawionych do kierunku pola zewnętrznego i otoczonych wirami (worteksami). Wiry te składają się z normalnych obszarów umożliwiających wnikanie pola do próbki, wokół których płyną trwałe prądy nadprzewodzące. Każdy wir zawiera kwant strumienia magnetycznego  $\Phi_0 = h/2e$  nazywany fluksonem, gdzie  $2e$  wprowadzono dopiero po powstaniu mikroskopowej teorii nadprzewodnictwa, z której wynikało, że nadprzewodnictwo jest związane z istnieniem stanów związanych par elektronów [2]. Wraz ze wzrostem pola liczba wirów wzrasta, aż przy pewnej wartości pola magnetycznego  $H_{c2}$ , gdy wiry wypełnią całą próbkę nadprzewodnik przechodzi do stanu normalnego i jest to przejście fazowe drugiego rodzaju.

Mimo, że fenomenologiczna teoria Ginzburga-Landaua dobrze opisywała nadprzewodnictwo nadal brakowało mikroskopowego modelu opisującego ten stan materii. Odkrycie efektu izotopowego w 1950 roku, polegającego na tym, że temperatura krytyczna zależy od masy izotopów tego samego metalu zwróciło uwagę na znaczenie oddziaływań elektronów z drganiami sieci, czyli fononami, które może prowadzić do nadprzewodnictwa [7]. W 1956 roku L. N. Cooper wykazał, że istnienie słabego oddziaływania przyciągającego

pomiędzy elektronami prowadzi do stanu związanego pary elektronów, nazywanej parą Coopera [8]. Efektywne oddziaływanie przyciągające elektronów według H. Fröhlicha miałyby być związane z wymianą fononów pomiędzy elektronami [9]. Umożliwiło to w 1957 roku sformułowanie pełnej teorii nadprzewodnictwa przez J. Bardeena, L. N. Coopera i J. R. Schrieffera nazywanej od pierwszych liter ich nazwisk teorią BCS [10]. Według teorii nadprzewodnictwa w stanie podstawowym wszystkie elektrony są związane w pary Coopera, które opisywane są, taką samą dla wszystkich par, dwuelektronową funkcją falową. Z kolei stanom wzbudzonym odpowiadają rozerwane pary elektronów. Minimalna energia potrzebna do rozerwania takiej pary jest równa  $2\Delta$ . Zatem w widmie wzbudzeń elektronowych występuje przerwa, co ma poważne konsekwencje w zachowaniu się różnych wielkości mierzalnych. Obecność poniżej temperatury krytycznej par Coopera, powoduje między innymi powstawanie trwałych prądów nadprzewodzących, którym nadprzewodniki zawdzięczają swoją nazwę. Zjawisko to można wytłumaczyć w następujący sposób. Po przyłożeniu pola elektrycznego i wprawieniu w ruch elektronów, a następnie po wyłączeniu tego pola normalne elektrony ulegają rozproszeniom a ich średni pęd zmierza do zera, natomiast pary Coopera, jako że wszystkie występują w tym samym stanie kwantowym, nie mogą ulec rozproszeniom. Możliwe jest jedynie rozerwanie takiej pary, ale to z kolei w określonych warunkach prowadzi do zwiększenia energii swobodnej. Skutkiem tego, w układzie będzie występował przepływ trwałego prądu. Wyniki teorii BCS bardzo dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi dla nadprzewodników I rodzaju. Obserwacje zależności wykładniczych w niskich temperaturach niektórych wielkości mierzalnych, są dowodem na istnienie przerwy w energii wzbudzeń. Także zależność pola krytycznego  $H_c$  od temperatury dla większości prostych nadprzewodników jest zgodna z doświadczeniem [11]. Potwierdzeniem udziału par Coopera w nadprzewodnictwie było doświadczenie stwierdzenie, w 1961 roku, kwantowania strumienia magnetycznego, będącego wielokrotnością fluksonu, w nadprzewodzącym ołowianym cylindrze [12].

Początkowo teoria BCS dotyczyła parowania elektronów w stanie spinowym singletowym, kiedy to parametr przerwy nie zależał od kwazipędu. Terminem niekonwencjonalne nadprzewodnictwo określono wszystkie inne nadprzewodniki. Zastosowano je do opisu nadpłynności  $^3\text{He}$ , którego atomy są fermionami o spinie  $1/2$ . Pary Coopera atomów  $^3\text{He}$  wiążą się poprzez fluktuacje spinowe, a całkowity spin takiej pary jest równy jedności [13]. Rozważano także możliwość parowania elektronów w stanie spinowym trypletowym [14–16]. W teorii nad-

przewodnictwa spinowo-trypletowego energia wzbudzeń w ogólności zostaje rozszczepiona na dwie gałęzie energii. Pojawia się tutaj także możliwość braku przerwy w widmie wzbudzeń, co przejawia się w różnych zależnościach potęgowych w funkcji temperatury na przykład ciepła właściwego czy szybkości relaksacji spinowo-sieciowej mierzonej przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego.

Do nadprzewodników niekonwencjonalnych należą między innymi kwazi-jednowymiarowe nadprzewodniki organiczne z klasy związków  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , gdzie  $\text{X}=\text{PF}_6$ ,  $\text{ClO}_4$  itd. Cząsteczki TMTSF tworzą łańcuchy wzdłuż których nośniki prądu mogą się łatwiej poruszać niż w kierunku prostopadłym do nich. Dlatego też związki te charakteryzują się silną anizotropowością własności fizycznych zarówno w stanie nadprzewodzącym jak i normalnym [2]. Dodatkowo, przypuszcza się, że w związkach tych występuje parowanie elektronów w spinowym stanie trypletowym [17].

Inną klasę nadprzewodników niekonwencjonalnych stanowią nadprzewodniki ciężkofermionowe [18]. W związkach tych silne korelacje elektronowe sprawiają, że masa efektywna elektronów jest dużo większa od masy swobodnego elektronu. Jednak mimo silnego oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronami, stan normalny tych materiałów można nadal opisać za pomocą modelu Landaua ciecży Fermiego, w którym kwazicząstkami są fermiony z odpowiednio zrenormalizowaną masą [19]. Jako przykład można tutaj podać  $\text{UPt}_3$ , w którym parowanie elektronów w stanie spinowym trypletowym zachodzi poprzez fluktuacje spinowe, a temperatura krytyczna jest w przybliżeniu równa 0.5 K [15, 20, 21]. Innym przykładem jest nie dawno odkryte nadprzewodnictwo poniżej 1 K w ciężkofermionowym związku  $\text{UGe}_2$  [22]. Zaobserwowano, że jest ono możliwe tylko w fazie ferromagnetycznej, a parowanie elektronów w spinowym stanie trypletowym, jak się przypuszcza miałyby być związane z ferromagnetycznymi fluktuacjami [23].

Prawdziwy przełom nastąpił w 1986 roku, kiedy J. G. Bednorz i K. A. Müller odkryli nadprzewodnictwo w związku La-Ba-Cu-O w temperaturze krytycznej około 30 K [24]. Był to początek nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Duże znaczenie miało także odkrycie nadprzewodnictwa w związku Y-Ba-Cu-O w temperaturze 92 K, gdyż temperatura krytyczna przekroczyła temperaturę wrzenia ciekłego azotu 77 K używanego jako czynnika chłodzącego, który jest łatwiej uzyskiwany niż ciekły hel [25]. Największą temperaturę krytyczną pod ciśnieniem atmosferycznym, 138 K osiągnięto w związku  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [26]. Warto jeszcze zauważyć, że pod bardzo wysokim ciśnieniem, rzędu kilkudziesięciu GPa  $T_c$

dla związku  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  można nawet zwiększyć do około 165 K [27].

Zwróćmy dalej uwagę, że we wszystkich nadprzewodnikach wysokotemperaturowych występuje parowanie w stanie spinowym singletowym. Dodatkowo, wszystkie mają strukturę warstwową i prawie wszystkie zawierają warstwy Cu-O [2, 28]. Zatem duże znaczenie ma w tych materiałach ich kwazi-dwuwymiarowość obserwowana w anizotropowym zachowaniu się mierzalnych wielkości. W stanie normalnym przejawia się ona na przykład w różnicy zależności oporu właściwego od temperatury w kierunku prostopadłym i równoległym do płaszczyzn  $\text{CuO}_2$  (przez  $\text{CuO}_2$  oznacza się warstwę Cu-O, w której występuje transport ładunku). Natomiast w fazie nadprzewodzącej, anizotropię wykazują między innymi magnetyczne pola krytyczne  $H_{c2}$  (nadprzewodniki wysokotemperaturowe są nadprzewodnikami II rodzaju), które przyłożone w kierunku równoległym do płaszczyzn Cu-O są dużo większe, niż w kierunku prostopadłym do nich. Podobną silną anizotropię wykazuje także długość koherencji  $\xi$  [2].

Nadprzewodnictwo w tych związkach otrzymuje się poprzez odpowiednie domieszkowanie. Na przykład podstawianie w  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  zamiast trójwartościowego La dwuwartościowego Sr powoduje pojawianie się dziur w płaszczyznach  $\text{CuO}_2$ . Podobnie można wprowadzić nośniki dziurowe do płaszczyzn  $\text{CuO}_2$  poprzez zwiększanie zawartości tlenu w związku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Wyjściowe związki dla  $x = 0$ , ze względu na duże oddziaływanie odpychające elektronów znajdujących się na tym samym węźle, są izolatorami Motta-Hubbarda [29] występującymi w stanie antyferromagnetycznym. Zależność temperatury krytycznej od  $x$  dla wszystkich domieszkowanych dziurami nadprzewodników wysokotemperaturowych kształtem przypomina kopułę [28]. Wraz ze wzrostem  $x$  pojawia się faza nadprzewodząca, temperatura krytyczna zaczyna rosnąć, aby po osiągnięciu maksymalnej wartości zacząć maleć i ostatecznie zniknąć dla pewnej wartości  $x$ . Na przykład dla związku  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  nadprzewodnictwo występuje w przedziale:  $0.06 \lesssim x \lesssim 0.25$  [28]. Należy zauważyć dalej, że z danych doświadczalnych wynika, iż powyżej temperatury krytycznej, dla próbek słabo domieszkowanych dziurami, w widmie wzbudzeń magnetycznych i ładunkowych występuje przerwa energetyczna nazywana pseudoszczeliną [30]. Występuje ona do temperatur  $T^*$  znacznie wyższych od  $T_c$  a obszar jej występowania nie jest jednoznacznie określony.

W tym momencie dobrze było by wrócić na chwilę do parowania spinowo-trypletowego i zauważyć, że istnieje związek  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , który ma taką samą strukturę jak  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , ale temperatura krytyczna dla niego wynosi 1.5 K, a pary Coopera występują w stanie spinowym

trypletowym [31]. Jednym z modeli zaproponowanych do opisu fazy nadprzewodzącej w tym związku, jest model, w którym zakłada się, że występuje parowanie lokalne zaindukowane regułą Hunda [16].

Punktem wyjścia do mikroskopowego modelu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego jest domieszkowany izolator Motta-Hubbarda z uwzględnieniem silnych korelacji elektronowych. Uważa się, że parowanie występuje w przestrzeni rzeczywistej w stanie spinowym singletowym [30], w przeciwieństwie do parowania w przestrzeni pędów, z którym mamy do czynienia między innymi w klasycznych jak i ciężkofermionowych nadprzewodnikach.

## 1.2. Treść rozprawy

W obecnej rozprawie rozważamy dwa rodzaje parowania spinowo-trypletowego. Pierwszy rodzaj, który jest głównym tematem rozprawy (rozdziały od 2 do 4), dotyczy mechanizmu parowania analogicznego do tego jaki zaproponowano dla nadprzewodników wysokotemperaturowych, opisywanego modelem  $t - J$  [32, 33]. Odpowiada on granicy silnych korelacji pomiędzy elektronami, które posiadają zarówno spinowe jak i orbitalne stopnie swobody. Drugi model opisuje nadprzewodnictwo w przypadku gdy oddziaływanie pomiędzy elektronami jest porównywalne z całą przeskoku [16]. Jest on przedstawiony w Suplemencie. Nadprzewodnictwo w takim modelu jest związane z lokalnym parowaniem elektronów zaindukowanym regułą Hunda. Aby dokładniej uwzględnić oddziaływanie stosujemy metodę bozonów pomocniczych, dzięki którym można otrzymać interpolację pomiędzy rozwiązaniem Hartree-Focka a granicą silnych korelacji. Otrzymane wyniki są wynikami modelowymi i raczej nie opisują żadnych konkretnych związków.

W rozdziale 2 wprowadzamy uogólniony model Hubbarda opisujący przeskoczek elektronów pomiędzy węzłami oraz ich jednowęzłowe oddziaływanie przy dowolnych postaciach całki przeskoku i oddziaływania zależnych od spinowych i orbitalnych liczb kwantowych elektronów. W celu wyliczenia efektywnego hamiltonianu w granicy silnych korelacji stosujemy kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne. Polega ono na podzieleniu stanów własnych uogólnionego hamiltonianu Hubbarda na stany własne odpowiednich podpasz oddzielonym od siebie przerwą dużo większą od szerokości tych podpasz. Przerwa ta związana jest z energią kulombowską elektronów. Dla wypełnienia pasma  $n \leq 1$  otrzymujemy uogólniony hamiltonian efektywny, który działa w podprzestrzeni stanów pustych i pojedynczo obsadzonych

na węzłach. Stosując tylko operatory elektronowe problem taki w ogólności jest trudny do rozwiązania. Dlatego wprowadzamy kwazicząstki spinony i holony, które charakteryzują się tym, że gdy na węźle znajduje się elektron, to w obrazie tych kwazicząstek węzeł ten jest obsadzony przez spinon, natomiast gdy węzeł jest pusty, to znajduje się na nim holon. Przedstawiając hamiltonian za pomocą spinonów i holonów dodaje się do niego odpowiedni więz, dzięki któremu na węźle znajduje się tylko jedna kwazicząstka. Wprowadzone kwazicząstki można zastosować do każdej postaci uogólnionego hamiltonianu efektywnego.

W rozdziale 3 przedstawiamy hamiltonian efektywny dla elektronów w rzeczywistym paśmie  $e_g$ , korzystając z ogólnej postaci hamiltonianu efektywnego wyliczonego w rozdziale 2. Natomiast w rozdziale 4 wyprowadzamy z tego hamiltonianu szczególnie przypadek nazywany modelem ekwiwalentnych orbitali. Następnie przedstawiamy tak otrzymany hamiltonian, za pomocą spinonów i holonów. Po zastosowaniu metody średniego pola, diagonalizujemy go, a następnie wyliczamy energię swobodną. Zakładając, że występuje tylko parowanie w spinowym stanie trypletowym rozpatrujemy przypadki dwu- i trójwymiarowe. Wyliczamy także dla tych przypadków zależności szybkości relaksacji spinowo-sieciowej od temperatury.

W rozdziale 5 wyliczamy poprawkę trzeciego rzędu do hamiltonianu dla wypełnienia pasma  $n \leq 1$ . Wyprowadzamy także uogólnione hamiltoniany efektywne dla przypadków  $1 \leq n \leq 2$  oraz  $2 \leq n \leq 3$ . Przedstawiamy w jaki przybliżony sposób można zbadać termodynamikę opisywaną przez oba przypadki. W rozdziale 6 podsumowujemy szczegółowo wyniki tej rozprawy.

Dla pełności opisu zamieszczamy siedem Dodatków (A-G), w których przedstawiamy niektóre szczegóły obliczeń zastosowanych w rozprawie. Na końcu zamieściliśmy Suplement (praca oryginalna opublikowana) przedstawiający lokalne nadprzewodnictwo spinowo-trypletowe dla obszaru od małych do silnych korelacji.

## 2. Uogólniony model nadprzewodnictwa dla wypełnienia pasma $n \leq 1$

### 2.1. Model $t$ - $J$

Jednym z modeli opisujących nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, sparowanych elektronów w stanie spinowym singletowym, jest model  $t - J$ , który można wyprowadzić z modelu Hubbarda opisanego hamiltonianem:

$$\mathbb{H}_H = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}.$$

gdzie  $a_{j\sigma}$  ( $a_{j\sigma}^\dagger$ ) jest operatorem anihilacji (krecacji) elektronu w stanie Wanniera odnoszącym się do węzła  $j$  z zerową składową spinu równą  $\sigma$ , natomiast  $n_{i\sigma}$  jest operatorem liczby obsadzeń elektronów w stanie  $|i\sigma\rangle$ . Pierwszy wyraz opisuje przeskok elektronu pomiędzy węzłami  $i$  oraz  $j$ , natomiast wyraz z  $U$  jest energią odpychania kulombowskiego dwóch elektronów o przeciwnych spinach na węźle. Jeśli oddziaływanie kulombowskie na węźle  $U$  jest dużo większe od całki przeskoku  $|t_{ij}|$ , to z rachunku zaburzeń można otrzymać następujący hamiltonian  $t - J$  opisujący oddziaływanie par elektronów w przestrzeni rzeczywistej [33]:

$$\mathbb{H}_{t-J} = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J' \sum_{i \neq j \neq k} t_{ij} t_{jk} s_{ij}^\dagger s_{kj}, \quad (2.1)$$

gdzie  $c_{i\sigma}^\dagger = a_{i\sigma}^\dagger (1 - n_{i\bar{\sigma}})$ ,  $J' = 2/U$ , natomiast:

$$s_{ij}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger \right). \quad (2.2)$$

Operatory dane równaniem (2.2) kreują ( $s_{ij}^\dagger$ ) lub anihilują ( $s_{ij}$ ) parę elektronów w spinowym stanie singletowym znajdującym się na węzłach  $i$  oraz  $j$ . Pierwszy wyraz w hamiltonianie (2.1) opisuje przeskok elektronu z pojedynczo obsadzonego stanu na węźle  $j$  do pustego stanu na węźle  $i$ . Natomiast drugi wyraz opisuje przeskok pary wokół węzła  $j$  dla  $k \neq i$ , a dla  $k = i$  dwuwęzłowe oddziaływanie takiej pary. Hamiltonian (2.1) jest słuszny dla liczby elektronów na węźle  $n_i \leq 1$ , przy czym dla  $n_i = 1$  układ jest izolatorem, czyli nie ma transportu elektronów opisanego pierwszym składnikiem hamiltonianu (2.1), a elektrony wykonują tylko wirtualne przeskoki na węzeł zajęty i z powrotem na pusty, co się przejawia w dwuwęzłowym oddziaływaniu elektronów. Model ten można rozwiązać w przybliżony



sposób przy użyciu wielu metod. Jedną z nich, zwaną metodą *RVB* (ang. resonating valence bond), polega na podstawieniu do hamiltonianu za operator  $c_{i\sigma}^\dagger = b_i f_{i\sigma}^\dagger$ , gdzie  $f_{i\sigma}^\dagger$  jest operatorem kreacji fermionu nazywanego spinonem, natomiast  $b_i$  jest operatorem anihilacji bozonu nazywanego holonem. Zauważmy, że operator  $c_{i\sigma}^\dagger$  kreuje elektron na  $i$ -tym węźle pod warunkiem, że wcześniej węzeł ten był nie obsadzony, gdyż  $n_i \leq 1$ . W języku nowych operatorów,  $f_{i\sigma}^\dagger$  kreuje fermion a  $b_i$  anihiluje pusty stan (dziurę) na węźle  $i$ -tym. Zatem jeśli węzeł  $i$  jest obsadzony to  $b_i^\dagger b_i = 0$ , jeśli natomiast węzeł ten jest pusty to  $b_i^\dagger b_i = 1$ . Zachodzi  $c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ . Do hamiltonianu dodaje się następujący więz:  $\sum_i \lambda_i \left( b_i^\dagger b_i + \sum_\sigma f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} - 1 \right)$ , który wyklucza stany podwójnie obsadzone. W metodzie *RVB* wprowadza się parametr, zwany parametrem *RVB*, który służy do opisu fazy nadprzewodzącej i jest dany przez następującą równość  $\Delta_{jk} = \langle f_{j\downarrow} f_{k\uparrow} - f_{j\uparrow} f_{k\downarrow} \rangle$ . Modelem tym można opisać nadprzewodnik, w którym parametr przerwy zależy od kwazipędu i w szczególnym przypadku jest dany wzorem  $\Delta_{\mathbf{k}} \propto (\Delta_x \cos k_x + \Delta_y \cos k_y + \Delta_z \cos k_z)$ , więc może dla pewnych wartości kwazipędu zniknąć. Zauważmy, że parametr  $\Delta_{jk}$  nie jest dobrym parametrem, służącym do opisu nadprzewodnictwa, gdyż prawdziwym parametrem opisującym nadprzewodnictwo jest  $\langle c_{j\downarrow} c_{k\uparrow} - c_{j\uparrow} c_{k\downarrow} \rangle = \langle b_j^\dagger b_k^\dagger (f_{j\downarrow} f_{k\uparrow} - f_{j\uparrow} f_{k\downarrow}) \rangle \approx \langle b_j^\dagger b_k^\dagger \rangle \Delta_{jk}$ , a zatem aby istniała faza nadprzewodząca nie tylko  $\Delta_{jk}$  musi być różne od zera ale także  $\langle b_j^\dagger b_k^\dagger \rangle$ . Własności takiego podejścia do modelu  $t - J$  można znaleźć np. w pracy [34].

Wprowadzenie holonów i spinonów jest związane z postulatem separacji spinowej i ładunkowej w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych [35]. Postulat ten oznacza, że stan podstawowy jak i nisko leżące stany wzbudzone można opisać za pomocą dwóch kwazicząstek: jednej ze spinem  $1/2$  i ładunkiem równym zero (spinon) oraz drugiej z ładunkiem  $+e$  i spinem równym zero (holon). Jest on wprowadzony w związku z analogią ze ścisłym rozwiązaniem, za pomocą ansatzu Bethe’go, jednowymiarowego modelu Hubbarda z przeskokiem występującym tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami [36], opisywanym całą przeskoku  $t$  i bezpośrednio przejawia się w tym rozwiązaniu dla dużego  $U/|t|$  [37]. Separację spinowo-ładunkową można zrozumieć w następujący sposób. Dla przypadku  $n_i = 1$  w hamiltonianie  $t - J$ , występuje tylko drugi wyraz opisujący oddziaływanie dwuwęzłowe spinów, które można przedstawić za pomocą modelu Heisenberga w następującej postaci:  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ , gdzie  $\mathbf{S}_i$  jest operatorem spinu, którego wartość wynosi  $\langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = 3/4$ . Domieszkowanie wprowadza dziury, co oznacza, że każdy węzeł może być teraz zajęty albo przez dodatnio naładowaną dziurę ( $+e$ ), której odpowiada holon albo przez spin, czyli spinon. W związku

z tym uważa się, że zjawiska transportowe nie są możliwe bez udziału holonów [38]. Separację spinowo-ładunkową widać najbardziej w przybliżeniu średniego pola, kiedy to otrzymujemy hamiltonian elektronowy jako sumę dwóch hamiltonianów, z których jeden zawiera operatory spinonowe a drugi holonowe. W wyniku tego stan własny takiego hamiltonianu elektronowego jest iloczynem dwóch stanów własnych: spinonów i holonów.

W rozdziale tym wyprowadzimy uogólniony hamiltonian opisujący nadprzewodnictwo z parowaniem w przestrzeni rzeczywistej, którego szczególnym przypadkiem będzie także model  $t - J$ , gdy liczba elektronów na węźle jest mniejsza lub równa jeden.

## 2.2. Kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne

Na początek wprowadzimy uogólniony model Hubbarda dany hamiltonianem:

$$\mathbb{H} = \sum_{i \neq j, \alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} + \sum_{i, \alpha\beta\eta\theta} V_{\alpha\beta\eta\theta} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger a_{i\eta} a_{i\theta}. \quad (2.3)$$

W powyższym hamiltonianie  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  i  $\theta$  numerują pary liczb kwantowych orbitalnych i spinowych, przy czym tym pierwszym, w niektórych przypadkach, odpowiadają superpozycje orbitalnych funkcji atomowych, w zależności od rozpatrywanego modelu. Operatory  $a_{i\beta}$  ( $a_{i\beta}^\dagger$ ) są operatorami anihilacji (kreacji) elektronów w stanach Wanniera  $|i\beta\rangle$ . Jak widać zakładamy tutaj, że występuje tylko oddziaływanie wewnątrzatomowe takie same dla wszystkich węzłów. Zakładamy także, że  $t_{ii}^{\alpha\beta} = 0$  co oznacza, że energia jest mierzona względem poziomów atomowych, o których się zakłada, że są takie same oraz, że nie są możliwe przejścia pomiędzy tymi poziomami, a zatem nie występuje sprzężenie spin-orbita, które by powodowało takie przejścia [39]. Ze względu na hermitowskość hamiltonianu musi zachodzić:  $t_{ij}^{\alpha\beta} = (t_{ji}^{\beta\alpha})^*$  oraz  $V_{\alpha\beta\eta\theta} = V_{\theta\eta\beta\alpha}^*$ . Dodatkowo są spełnione następujące relacje:  $V_{\alpha\beta\eta\theta} = -V_{\beta\alpha\eta\theta} = -V_{\alpha\beta\theta\eta}$ .

Rozpatrzmy teraz operatory projekcji  $P_j$  do stanów określonych przez indeks  $j$  (nie jest to wskaźnik węzła). Danemu indeksowi  $j$  niech odpowiadają stany własne atomowej części hamiltonianu (2.3), różniące się między sobą tylko wskaźnikami węzłów. Na przykład mogą to być stany takie jak: wszystkie stany na węzłach pojedynczo obsadzone lub puste, jeden stan podwójnie obsadzony na węźle w danym stanie własnym atomowej części hamiltonianu, a pozostałe pojedynczo obsadzone lub puste, jeden potrójnie i jeden podwójnie obsadzone stany własne na węzłach oraz pozostałe pojedynczo obsadzone, itp. Operatory te charakteryzują się tym, że działając na stany odpowiadające indeksowi  $j$  dają ten stan z powrotem,

natomiast działając na inny stan dają zero, czyli zachodzi  $P_j P_k = \delta_{jk} P_j$ . Spełniona jest następująca relacja:  $\sum_j P_j = 1$ . Z relacji tej wynika następujący związek [40]:

$$\mathbb{H} = \sum_j P_j \mathbb{H} \sum_j P_j = \mathbb{H}_0 + \mathbb{H}_1,$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_0 &= \sum_j P_j \mathbb{H} P_j, \\ \mathbb{H}_1 &= \sum_{j \neq k} P_j \mathbb{H} P_k. \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\mathbb{H}_0$  opisuje poruszanie się elektronów w odpowiednich podpasmach Hubbarda numerowanych przez  $j$ , a operator  $\mathbb{H}_1$  opisuje przeskoki pomiędzy tymi podpasmami.

Rozpatrzmy teraz następującą transformację kanoniczną:

$$\tilde{\mathbb{H}}(\varepsilon) = e^{-i\varepsilon S} (\mathbb{H}_0 + \varepsilon \mathbb{H}_1) e^{i\varepsilon S}, \quad (2.5)$$

gdzie  $S$  jest operatorem hermitowskim. Natomiast  $\varepsilon$  jest traktowane jako małe, aż do momentu końcowego, kiedy się przyjmie, że jest równe jedności. Wtedy to z powrotem otrzymamy hamiltonian  $\mathbb{H}$  przetransformowany do  $\tilde{\mathbb{H}}(1)$ .

Rozwińmy teraz eksponenty w szereg i rozpatrzmy  $\tilde{\mathbb{H}}(\varepsilon)$  do drugiego rzędu w  $\varepsilon$ . Dostajemy:

$$\tilde{\mathbb{H}}(\varepsilon) = \mathbb{H}_0 + \varepsilon (\mathbb{H}_1 - i[S, \mathbb{H}_0]) - \frac{\varepsilon^2}{2} ([S, [S, \mathbb{H}_0]] + 2i[S, \mathbb{H}_1]). \quad (2.6)$$

Będziemy szukać takiego operatora  $S$ , dla którego znika liniowa część  $\varepsilon$ , czyli:

$$\mathbb{H}_1 - i[S, \mathbb{H}_0] = 0. \quad (2.7)$$

Podstawiając za  $[S, \mathbb{H}_0] = -i\mathbb{H}_1$  do (2.6) dostajemy:

$$\tilde{\mathbb{H}} = \tilde{\mathbb{H}}(1) = \mathbb{H}_0 - \frac{i}{2} [S, \mathbb{H}_1], \quad (2.8)$$

gdzie założyliśmy już, iż  $\varepsilon = 1$ . Łatwo jest pokazać, że wyrazy pochodzące od  $\varepsilon$  w wyższych potęgach niż 2, dają wkłady do hamiltonianu wyższego rzędu.

Aby znaleźć operator  $S$  podstawmy do (2.7) za  $\mathbb{H}_1$  i  $\mathbb{H}_0$  z równań (2.4), a następnie obłóżmy z obu stron operatorami  $P_j$  i  $P_k$ , otrzymujemy:

$$P_j \mathbb{H} P_j (P_j S P_k) - (P_j S P_k) P_k \mathbb{H} P_k = (1 - \delta_{jk}) i P_j \mathbb{H} P_k.$$

Rozpatrzmy najpierw przypadek  $j \neq k$ . Prawa strona powyższej równości opisuje przejście pomiędzy stanami odpowiadającymi operatorom projekcji  $P_j$  i  $P_k$ . Zatem  $P_k \mathbb{H} P_k$  odpowiada energii stanu początkowego a  $P_j \mathbb{H} P_j$  stanu końcowego. Podstawiając za te operatory odpowiednie energie stanów początkowych i końcowych, otrzymamy, że znaczenie ma tylko różnica pomiędzy tymi energiami. Różnica ta będzie wynosić w dobrym przybliżeniu tyle samo, jeśli energie te zastąpimy ich wartościami średnimi po stanach należących do danego podpasma, które oznaczymy odpowiednio  $E_k$  i  $E_j$ , co jest słuszne jeśli założyć, że operatory  $P_j$  i  $P_k$  mają taką postać, że  $|E_j - E_k|$  jest dużo większe od szerokości podpasma  $P_j \mathbb{H} P_j$  i  $P_k \mathbb{H} P_k$ . Oznacza to, że gdybyśmy mieli do czynienia z przypadkiem "degeneracji"  $E_{j'} \approx E_{j''}$ , czyli gdyby podpasma  $j'$  i  $j''$  się przykrywały, to musielibyśmy to uwzględnić definiując odpowiedni nowy operator projekcji jako sumę  $P_{j'}$  i  $P_{j''}$ . Otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$P_j S P_k = \frac{i P_j \mathbb{H} P_k}{E_j - E_k}. \quad (2.9)$$

Dla  $j = k$  otrzymujemy natomiast równanie:

$$[P_j \mathbb{H}_0 P_j, P_j S P_j] = 0,$$

którego najprostszym rozwiązaniem jest:

$$P_j S P_j = a P_j, \quad (2.10)$$

gdzie  $a$  jest liczbą rzeczywistą.

Wstawiając za  $\mathbb{H}_0$ ,  $\mathbb{H}_1$  i  $S = \sum_j P_j S \sum_j P_j = \sum_{j \neq k} P_j S P_k + a \sum_j P_j$  do (2.8) oraz korzystając z równań (2.9) i (2.10) otrzymujemy:

$$\tilde{\mathbb{H}} = \sum_j P_j \mathbb{H} P_j - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k \neq m} \frac{P_j \mathbb{H} P_k \mathbb{H} P_m + P_m \mathbb{H} P_k \mathbb{H} P_j}{E_k - E_j}.$$

Hamiltonian  $\tilde{\mathbb{H}}$  uwzględnia zatem w drugim rzędzie wirtualne wzbudzenia do wyższych podpasma Hubbarda oraz przejścia pomiędzy tymi podpasmami. Jeśli najniższe podpasmo  $P_0 \mathbb{H} P_0$  jest oddzielone od pozostałych podpasma  $P_j \mathbb{H} P_j$  przerwą, to w niskich temperaturach występują głównie wzbudzenia z najniższego podpasma do wyższych podpasma i z powrotem tak, że są one w przybliżeniu nie obsadzone. Hamiltonian  $\tilde{\mathbb{H}}$  ma wtedy postać:

$$\mathcal{H} = P_0 \tilde{\mathbb{H}} P_0 = P_0 \mathbb{H} P_0 - \sum_{j \neq 0} \frac{P_0 \mathbb{H} P_j \mathbb{H} P_0}{E_j - E_0}. \quad (2.11)$$

Widać tutaj, że jeśli  $P_j$  jest sumą pewnych operatorów projekcji, to każdego z nich oddzielnie można włączyć do sumy.

### 2.3. Uogólniony hamiltonian efektywny

W tym podrozdziale wyprowadzimy hamiltonian efektywny (2.11) dla uogólnionego hamiltonianu Hubbarda danego wzorem (2.3), gdy średnia liczba elektronów przypadających na atom  $n \leq 1$ . W Dodatku A zostało wyprowadzone ogólne równanie diagonalizujące atomową część tego hamiltonianu. W wyniku tej diagonalizacji, otrzymujemy uogólniony model Hubbarda w następującej postaci:

$$\mathbb{H} = \sum_{i \neq j, \alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} + \sum_{i\gamma} E_\gamma A_{i\gamma}^\dagger A_{i\gamma}, \quad (2.12)$$

gdzie  $A_{i\gamma}^\dagger$  jest operatorem dwucząstkowym takim, że  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  jest stanem własnym atomowej części hamiltonianu (2.3) do wartości własnej  $E_\gamma$ , o której zakładamy, że jest dodatnia, co nałoży tylko odpowiedni warunek na  $V_{\alpha\beta\eta\theta}$ . Dla  $\alpha = 1, \dots, d$  liczba możliwych dwucząstkowych stanów własnych numerowanych przez  $\gamma$  jest równa  $d(d-1)/2$ . Jeśli założyć, że oddziaływanie kulombowskie  $E_\gamma$  jest na tyle duże, że najwyższe z możliwych obsadzeń elektronów na węzle jest podwójnym obsadzeniem, to operatory  $A_{i\gamma}^\dagger A_{i\gamma}$  występujące w hamiltonianie (2.12) są tylko operatorami liczb obsadzeń odpowiednich stanów podwójnie obsadzonych.

Stany własne  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  są ortonormalne, co przy założeniu następującej postaci operatorów  $A_{i\gamma}^\dagger$ :

$$A_{i\gamma}^\dagger = \sum_{\alpha\beta} s_{\gamma\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger,$$

prorowadzi do następującego warunku na macierze  $\mathbf{s}_\gamma$ :

$$\text{Tr}(\mathbf{s}_\gamma^\dagger \mathbf{s}_{\gamma'}) = \frac{1}{2} \delta_{\gamma\gamma'}, \quad (2.13)$$

Oprócz tego zachodzi  $s_{\gamma\alpha\beta} = -s_{\gamma\beta\alpha}$ , co jest związane z tym, że zakładamy, bez straty ogólności, iż jest spełniona następująca równość:  $s_{\gamma\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger |0\rangle = s_{\gamma\beta\alpha} a_{i\beta}^\dagger a_{i\alpha}^\dagger |0\rangle$ . Wyprowadzimy jeszcze jedną zależność pomiędzy macierzami  $\mathbf{s}_\gamma$ . Mianowicie, łatwo pokazać, że zachodzi następująca równość  $s_{\gamma\theta\eta} = \frac{1}{2} \langle 0 | a_{i\eta} a_{i\theta} A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Otrzymujemy stąd następujące wyrażenie:

$$\sum_{\gamma} s_{\gamma\theta\eta} s_{\gamma\theta'\eta'}^* = \frac{1}{4} (\delta_{\eta\eta'} \delta_{\theta\theta'} - \delta_{\eta\theta'} \delta_{\theta\eta'}), \quad (2.14)$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, że operator jednostkowy na węźle jest dany przez:  $\mathbf{1}_i = \sum_{\gamma} A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle \langle 0| A_{i\gamma} + \sum_{\Gamma} |i\Gamma\rangle \langle i\Gamma|$ , gdzie ortonormalne stany  $|i\Gamma\rangle$  są pozostałymi stanami własnymi atomowej części hamiltonianu (2.12), czyli są to: stan próżni, stany pojedynczo obsadzone oraz wszystkie stany z liczbą obsadzeń większą od 2.

Wprowadzamy operatory projekcji do stanów maksymalnie podwójnie obsadzonych:

$$\begin{aligned} P_i^0 &= \prod_{\alpha} (1 - n_{i\alpha}), \\ P_i^1 &= \sum_{\alpha} n_{i\alpha} \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - n_{i\beta}), \\ P_{i\gamma}^2 &= P_{i\gamma}^{\dagger} P_{i\gamma}, \end{aligned}$$

gdzie:

$$P_{i\gamma} = \sum_{\alpha\beta} r_{\gamma\alpha\beta}^* a_{i\beta} a_{i\alpha} \prod_{\beta' \neq \alpha, \beta} (1 - n_{i\beta'}). \quad (2.15)$$

Operatory projekcji tak zdefiniowane rzutują dowolny stan na węźle, na stan próżni ( $P_i^0$ ), na stan pojedynczo obsadzony ( $P_i^1$ ) oraz na odpowiednie stany dwucząstkowe numerowane przez  $\gamma$  ( $P_{i\gamma}^2$ ), dla których wartości parametru  $r_{\gamma\alpha\beta}$  zostaną wyliczone poniżej. Oprócz powyższych operatorów występują także operatory projekcji do stanów więcej niż podwójnie obsadzonych przez elektrony na węźle. Jak się jednak okaże, dokładna znajomość postaci tych operatorów nie będzie nam w tym rozdziale potrzebna. Stany podwójnie obsadzone będą występować jako fluktuacje wokół stanu niezaburzonego. Odnośnie wartości parametru  $r_{\gamma\alpha\alpha}$  w (2.15) można przyjąć, że są zerowe. Natomiast, pozostałe wartości tego parametru można wyliczyć z warunku projekcji polegającym na tym, że operator  $P_{i\gamma}^2$  działając na stan  $A_{i\gamma'}^{\dagger} |0\rangle$  w przypadku gdy  $\gamma = \gamma'$  daje  $A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle$  oraz zero dla  $\gamma \neq \gamma'$ . Zajmijmy się najpierw tym pierwszym przypadkiem, mianowicie:

$$P_{i\gamma}^2 A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle = P_{i\gamma}^{\dagger} P_{i\gamma} A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle = 2Tr(\mathbf{r}_{\gamma}^{\dagger} \mathbf{s}_{\gamma}) P_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle.$$

Jeśli przyjąć  $\mathbf{r}_{\gamma} = \mathbf{s}_{\gamma}$  to ze względu na warunek (2.13) oraz postać operatorów  $A_{i\gamma}^{\dagger}$  i  $P_{i\gamma}^{\dagger}$  od razu dostajemy, że prawa strona powyższej równości jest równa  $A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle$ . Zobaczmy teraz co się dzieje gdy mamy do czynienia z drugim przypadkiem, czyli  $\gamma \neq \gamma'$ . Warunkiem na znikanie stanu  $P_{i\gamma}^2 A_{i\gamma'}^{\dagger} |0\rangle$ , jest:  $P_{i\gamma} A_{i\gamma'}^{\dagger} |0\rangle = 2Tr(\mathbf{s}_{\gamma}^{\dagger} \mathbf{s}_{\gamma'}) = 0$ , co jest w zgodzie z warunkiem (2.13). Łatwo można teraz pokazać, że zachodzi:  $P_{i\gamma'}^2 P_{i\gamma}^2 = \delta_{\gamma'\gamma} P_{i\gamma}^2$ . Oprócz tego spełnione też są następujące związki:  $P_{i\gamma}^2 P_i^0 = 0$ ,  $P_{i\gamma}^2 P_i^1 = 0$  oraz  $P_i^0 P_i^1 = 0$ .

Z zupełności bazy stanów własnych atomowej części hamiltonianu (2.12) wynika, że na każdym węźle operator jednostkowy musi mieć następującą postać:

$$P_i^0 + P_i^1 + \sum_{\gamma} P_{i\gamma}^2 + \dots = 1,$$

gdzie kropki oznaczają sumę dalszych operatorów projekcji dla stanów z potrójną i większą liczbą obsadzeń elektronów na węźle, gdy obok spinowych stany zależą także od orbitalnych liczb kwantowych. Z powyższego równania można otrzymać wszystkie możliwe operatory projekcji dla całego układu, spełniające związek:

$$\prod_i \left( P_i^0 + P_i^1 + \sum_{\gamma} P_{i\gamma}^2 + \dots \right) = 1.$$

Założmy teraz, że jest spełniony warunek  $E_{\gamma} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Ponieważ  $n \leq 1$ , więc najniższemu podpasmu, występującemu w hamiltonianie (2.11) będą odpowiadać stany z liczbą elektronów na węźle  $n_i \leq 1$ . Z postaci tego hamiltonianu wynika, że występują tylko wzbudzenia do podpasma z jednym podwójnym obsadzeniem odpowiadającym indeksowi  $\gamma$ . Odpowiednie operatory projekcji są dane przez następujące równania:

$$\begin{aligned} P^1 &= \prod_i (P_i^0 + P_i^1), \\ P_{\gamma}^2 &= \sum_i P_{i\gamma}^2 \prod_{j \neq i} (P_j^0 + P_j^1). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Widać, że operator  $P^1$  nie znika dla stanów na węzłach pojedynczo obsadzonych lub pustych. Energia kulombowska takich stanów jest równa zero. Wartość średnia energii w najniższym podpasmie  $P^1 \mathbb{H}_0 P^1$  niech wynosi  $E_0$ . Drugi operator  $P_{\gamma}^2$  rzutuje dowolny stan na węźle na stany podwójnie obsadzone odpowiadające indeksowi  $\gamma$ . Z hamiltonianu (2.12) wynika, że energia kulombowska takich stanów jest równa  $E_{\gamma}$ . Niech wartość średnia energii odpowiedniego podpasma Hubbarda  $P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P_{\gamma}^2$  wynosi  $E_{\gamma} + E'_0$ . Ponieważ różnica pomiędzy dolnym podpasmem a górnym jest tylko w tym, że w tym drugim przypadku pojawia się jeden stan podwójnie obsadzony, więc różnica średnich energii pasmowych  $E_0$  i  $E'_0$  jest w przybliżeniu równa zero w porównaniu z  $E_{\gamma}$ , które jest dużo większe od szerokości podpasma. Otrzymujemy zatem ze wzoru (2.11) następujący hamiltonian efektywny:

$$\mathcal{H} = P^1 \mathbb{H}_0 P^1 - \sum_{\gamma} \frac{1}{E_{\gamma}} P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1. \quad (2.17)$$

Hamiltonian  $\mathcal{H}$  opisuje procesy wirtualnych wzbudzeń elektronów ze stanów z pojedynczymi i pustymi obsadzeniami w całym układzie (wyprojektowuje je operator  $P^1$ ) do stanów podwójnie obsadzonych (którym odpowiada operator  $P_\gamma^2$ ) i z powrotem do stanów z pojedynczymi i pustymi obsadzeniami. Wyraz  $P^1\mathbb{H}_0P^1$ , opisujący ruch elektronów w dolnym podpaśmie jest różny od zera dla  $n < 1$ . Dla  $n = 1$  wyraz ten jest równy zeru a układ jest wtedy izolatorem Motta-Hubbarda [41–43].

Na powyższy hamiltonian można jeszcze spojrzeć w następujący sposób. W granicy nieskończonego oddziaływania kulombowskiego  $E_\gamma \rightarrow \infty$  występuje tylko pierwszy wyraz, który opisuje ruch dziur lub zlokalizowane elektrony. Odchodząc od tej granicy pojawiają się możliwości istnienia wirtualnych podwójnych obsadzeń, które wyrażają się w drugim wyrazie powyższego hamiltonianu. W Dodatku B zostały przedstawione obliczenia, które prowadzą do następującej postaci uogólnionego hamiltonianu efektywnego:

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j, \alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} - \sum_{i \neq j \neq r, \gamma} \frac{2}{E_\gamma} B_{ij\gamma}^\dagger B_{rj\gamma}, \quad (2.18)$$

nowy operator jest zdefiniowany następująco:

$$B_{ij\gamma}^\dagger = \sqrt{2} \sum_{\alpha\beta\eta} \left( t_{ji}^{\alpha\beta} \right)^* s_{\gamma\alpha\eta} a_{i\beta}^\dagger a_{j\eta}^\dagger = \sqrt{2} \left( \mathbf{a}_i^\dagger \right)^T \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma \mathbf{a}_j^\dagger, \quad (2.19)$$

gdzie  $\mathbf{a}_i^\dagger$  jest wektorem składającym się z operatorów  $a_{i\alpha}^\dagger$  natomiast  $\mathbf{t}_{ij}$  jest macierzą o elementach  $t_{ij}^{\alpha\beta}$ . W hamiltonianie  $\mathcal{H}$  pominęliśmy operatory projekcji  $P^1$ , co się wiąże z założeniem, że w układzie występują tylko stany maksymalnie pojedynczo obsadzone na węźle. Z powyższego wynika wniosek, że aby istniał operator  $B_{ij\gamma}^\dagger$  musi być spełnione  $\mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma \neq 0$ . Hamiltonian (2.18) może być przydatny przy badaniu stanu nadprzewodnictwa dla rzeczywistych pasm, gdyż od razu widać jakie będą parametry  $RVB$ .

W przeciwieństwie do stanów  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  stany dwucząstkowe zdefiniowane przez operatory parowania (2.19) w następujący sposób:  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  nie zawsze są ortogonalne, gdyż zachodzi:

$$\langle 0 | B_{ij\gamma'} B_{ij\gamma}^\dagger | 0 \rangle = 2Tr \left( \mathbf{s}_{\gamma'}^\dagger \mathbf{t}_{ij}^\dagger \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma \right). \quad (2.20)$$

Idąc dalej z równania (2.13) otrzymujemy, że:

$$\langle 0 | B_{ij\gamma'} B_{ij\gamma}^\dagger | 0 \rangle = |t_{ij}|^2 \delta_{\gamma\gamma'} \text{ dla } \mathbf{t}_{ij} = t_{ij} \mathbf{1}, \quad (2.21)$$

Co oznacza, że niezależnie od postaci atomowej części hamiltonianu (2.12) stany  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  są zawsze ortogonalne gdy w wyrazie z całą przeskoku nie zachodzi zmiana spinu i orbitali, czyli  $t_{ij}^{\alpha\beta} = t_{ij} \delta_{\alpha\beta}$ .



Jeśli rozpatrzyć dwuwęzłowe oddziaływanie w hamiltonianie (2.18), czyli  $r = i$ , oraz te składniki tego oddziaływania, które dotyczą tylko dwóch zadanych węzłów, czyli:  $-2 \sum_{\gamma} B_{ij\gamma}^{\dagger} B_{ij\gamma} / E_{\gamma}$ , to otrzymamy, że liczba stanów własnych tej części hamiltonianu jest równa  $d^2$  a nie  $d(d-1)/2$  jak dla liczby stanów własnych  $A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle$  atomowej części hamiltonianu (2.12). Zatem w przypadku  $t_{ij}^{\alpha\beta} = t_{ij} \delta_{\alpha\beta}$  obok stanów własnych  $\frac{1}{t_{ij}} B_{ij\gamma}^{\dagger} |0\rangle$  będzie także  $d(d+1)/2$  innych ortonormalnych stanów własnych o energii własnej równej zeru.

Z postaci operatorów parowania wynika także, że gdy spełniony jest warunek  $\mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_{\gamma} = \mathbf{s}_{\gamma} \mathbf{t}_{ij}^*$ , to operatory te są symetryczne względem przestawienia węzłów, czyli zachodzi:  $B_{ij\gamma} = B_{ji\gamma}$ . Oznacza to, że dla przypadku  $\mathbf{t}_{ij} = t_{ij} \mathbf{1}$  po wyłączeniu  $t_{ij}$  z operatorów nowe operatory parowania będą zawsze symetryczne.

### 2.3.1. Przeniesienie własności stanów $A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle$ na stany $B_{ij\gamma}^{\dagger} |0\rangle$

Rozpatrzmy teraz następujący hermitowski operator jednocząstkowy, którego będziemy nazywać uogólnionym spinem:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_i &= (Q_i^x, Q_i^y, Q_i^z), \\ Q_i^w &= \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^w a_{i\alpha}^{\dagger} a_{i\beta}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

gdzie  $w = x, y, z$  oraz ze względu na jego hermitowskość zachodzi  $Q_{\alpha\beta}^w = (Q_{\beta\alpha}^w)^*$ . Operatory  $Q_j^w$  spełniają następujące związki:  $[Q_j^w, Q_j^{w'}] = i \sum_{w''} \varepsilon_{ww'w''} Q_j^{w''}$ . W szczególności gdy rozpatrujemy pasmo  $e_g$  mogą to być operatory spinu  $\mathbf{S}_i$  lub pseudospinu  $\mathbf{L}_i$  zdefiniowane następująco [44]:

$$\begin{aligned} S_i^w &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma', l} \sigma_{\sigma\sigma'}^w a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma'}, \\ L_i^w &= \frac{1}{2} \sum_{l, l', \sigma} \sigma_{ll'}^w a_{i\sigma}^{\dagger} a_{il'\sigma}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

gdzie  $l$  ( $l'$ ) numeruje dwa orbitale  $\tau$  i  $\kappa$ , natomiast  $\sigma^w$  są macierzami Pauliego, danymi przez:

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Zakładamy, że zachodzi  $L_i^z a_{i\tau\sigma}^{\dagger} |0\rangle = \frac{1}{2} a_{i\tau\sigma}^{\dagger} |0\rangle$  oraz  $L_i^z a_{i\kappa\sigma}^{\dagger} |0\rangle = -\frac{1}{2} a_{i\kappa\sigma}^{\dagger} |0\rangle$ .

Wprowadźmy następujący operator:  $H_t = \sum_{\alpha\beta} t_{ji}^{\alpha\beta} a_{j\alpha}^{\dagger} a_{i\beta} / \sqrt{2}$ . Łatwo pokazać, że zachodzi następująca równość:  $H_t A_{i\gamma}^{\dagger} |0\rangle = B_{ji\gamma}^{\dagger} |0\rangle$ . W przypadku gdy mamy do czynienia z

modelem ekwiwalentnych orbitali:  $t_{ji}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} t_{ji}$ , operator  $H_t$  komutuje z  $Q_i^w + Q_j^w$ . Zatem jeśli wartości uogólnionego spinu  $\mathbf{Q}_i^2 = (Q_i^x)^2 + (Q_i^y)^2 + (Q_i^z)^2$  lub którejs z jego składowych  $Q_i^w$  są określone dla któregoś ze stanów  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ , to takie same będą wartości  $(\mathbf{Q}_i + \mathbf{Q}_j)^2$  lub  $Q_i^w + Q_j^w$  dla odpowiednich stanów  $B_{ji\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Podobnie gdy rozpatrujemy bardziej realistyczny przypadek, gdy przeskok elektronów ma następującą postać:  $\sum_{ll'\sigma} t_{ji}^{ll'} a_{jl\sigma}^\dagger a_{il'\sigma}$ , zatem nie zmienia spinu elektronów, wtedy operator  $H_t$  komutuje z operatorem spinu  $(\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j)^2$  oraz z jego składową  $S_i^z + S_j^z$ . Jeśli stan  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  jest stanem własnym, któregoś z tych operatorów, to tak samo stan  $B_{ji\gamma}^\dagger |0\rangle$  będzie stanem własnym do tej samej wartości własnej. Zauważmy dodatkowo, że w ogólnym przypadku gdy uogólniony spin  $(\mathbf{Q}_i + \mathbf{Q}_j)^2$  lub jego składowa  $Q_i^w + Q_j^w$  pewnych stanów  $B_{ji\gamma}^\dagger |0\rangle$  są różne, to stany te są ortogonalne.

### 2.3.2. Uogólniony spin elektronów w stanach $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ oraz $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$

Zbadamy teraz ogólne własności stanów  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  oraz  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Wyprowadzimy najpierw równania na macierze  $\mathbf{s}_\gamma$  oraz  $\mathbf{t}_{ij}$ , przy których stany  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  oraz  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  będą miały określone wartości uogólnionego spinu. Załóżmy zatem, że uogólniony spin  $\mathbf{Q}_i^2$ , któregoś za stanów  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  jest określony, czyli zachodzi:

$$\mathbf{Q}_i^2 A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle = Q_\gamma (Q_\gamma + 1) A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle.$$

Prowadzi to do następującego warunku na macierz  $\mathbf{s}_\gamma$  lub  $Q_{\alpha\beta}^w$ :

$$Q_\gamma (Q_\gamma + 1) s_{\gamma\beta'\eta'} = \sum_{\beta\eta} s_{\gamma\beta\eta} Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'}, \quad (2.25)$$

gdzie:

$$Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} = \sum_w \left( \delta_{\eta'\eta} \sum_\varepsilon Q_{\beta'\varepsilon}^w Q_{\varepsilon\beta}^w + \delta_{\beta'\beta} \sum_\varepsilon Q_{\eta'\varepsilon}^w Q_{\varepsilon\eta}^w + 2Q_{\eta'\eta}^w Q_{\beta'\beta}^w \right), \quad (2.26)$$

z powyższego równania widać, że zachodzi  $Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} = Q_{\eta\beta}^{\eta'\beta'}$ , co zostało wykorzystane do wyliczenia wzoru (2.25).

W przypadku stanu  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  zadziałamy operatorem  $\mathbf{Q}_{ij}^2 = (\mathbf{Q}_i + \mathbf{Q}_j)^2$  na ten stan. Zakładamy o nim, że istnieje, czyli, że jest spełnione  $\mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma \neq 0$ . Otrzymujemy:

$$\mathbf{Q}_{ij}^2 B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = \sqrt{2} \sum_{\alpha\beta\eta,\beta'\eta'} t_{ij}^{\beta\alpha} s_{\gamma\alpha\eta} Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} a_{i\beta'}^\dagger a_{j\eta'}^\dagger |0\rangle. \quad (2.27)$$

Warunkiem na to aby zachodziła równość:

$$\mathbf{Q}_{ij}^2 B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = Q'_\gamma (1 + Q'_\gamma) B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle, \quad (2.28)$$

jest:

$$\sum_{\alpha\beta\eta} t_{ij}^{\beta\alpha} s_{\gamma\alpha\eta} Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} = Q'_\gamma (1 + Q'_\gamma) \sum_{\alpha} t_{ij}^{\beta'\alpha} s_{\gamma\alpha\eta'}.$$

Powyższe równanie przy ustalonych  $\mathbf{s}_\gamma$  oraz  $t_{ij}$  jest także równaniem na  $Q_{\alpha\beta}^w$ . Równanie (2.28) może znaleźć zastosowanie przy próbie wyrażenia hamiltonianu (2.18) poprzez uogólniony spin.

Ze względu na zastosowanie do ferromagnetyzmu rozpatrzmy teraz szczególny przypadek uogólnionego spinu - operator spinu  $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ . Zachodzi:

$$S_i^w = \left(\mathbf{a}_i^\dagger\right)^T \mathbf{S}^w \mathbf{a}_i, \quad (2.29)$$

gdzie  $\left(\mathbf{a}_i^\dagger\right)^T = \left(a_{i1\uparrow}^\dagger, a_{i1\downarrow}^\dagger, a_{i2\uparrow}^\dagger, a_{i2\downarrow}^\dagger, \dots, a_{iD\uparrow}^\dagger, a_{iD\downarrow}^\dagger\right)$ , indeksy od 1 do  $D$  numerują orbitale oraz:

$$\mathbf{S}^w = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma^w & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^w \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Wstawiając za  $\mathbf{Q}^w = \mathbf{S}^w$  do (2.26) otrzymujemy następujący wzór na  $Q_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} \equiv S_{\beta\eta}^{\beta'\eta'}$ :

$$\begin{aligned} S_{\beta\eta}^{\beta'\eta'} &= \delta_{\beta\beta'} \delta_{\eta\eta'} + \delta_{d_1 d_2} \delta_{d_3 d_4} \delta_{b'k} \delta_{bb'}, \\ \beta' &= b' + 2(d_1 - 1), \\ \beta &= b + 2(d_2 - 1), \\ \eta' &= k' + 2(d_3 - 1), \\ \eta &= k + 2(d_4 - 1), \end{aligned}$$

gdzie  $d_{1,2,3,4} = 1, \dots, D$ , natomiast  $b', b, k', k = 1, 2$ . Korzystając z (2.25) otrzymujemy warunek na macierz  $\mathbf{s}_\gamma$ :

$$\{S_\gamma (S_\gamma + 1) - 1\} s_{\gamma bk}^{d_2 d_4} = s_{\gamma kb}^{d_2 d_4}, \quad (2.31)$$

gdzie  $S_\gamma$  jest równe  $Q_\gamma$  w (2.25), natomiast  $s_{\gamma}^{d_2 d_4}$  jest dwuwymiarowym blokiem należącym do macierzy  $\mathbf{s}_\gamma$  (jest ona podzielona na  $D^2$  bloków). Blok ten znajduje się w  $d_2$  wierszu i w  $d_4$  kolumnie bloków. Inaczej mówiąc zachodzi następująca równość  $s_{\gamma\beta\eta} = s_{\gamma, b+2(d_2-1), k+2(d_4-1)} = s_{\gamma bk}^{d_2 d_4}$ . Z równości (2.31) wynika, że dla stanów spinowych singletowych ( $S_\gamma = 0$ ) bloki po transponowaniu zmieniają znak, natomiast dla stanów spinowych trypletowych ( $S_\gamma = 1$ ) przy takiej operacji znak bloku się nie zmienia. Ponieważ  $\mathbf{s}_\gamma^T = -\mathbf{s}_\gamma$ , więc

dla stanów  $S_\gamma = 1$  na diagonalu znajdują się tylko bloki z zerowymi elementami macierzo-  
wymi.

Wstawmy teraz za  $S_{\beta\eta}^{\beta'\eta'}$  do (2.27) otrzymujemy:

$$\mathbf{S}_{ij}^2 B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle + \sum_{\alpha\beta\eta} Y_{ij\gamma}^{\alpha\beta\eta} a_{i\beta}^\dagger a_{j\eta}^\dagger |0\rangle, \quad (2.32)$$

gdzie  $\mathbf{S}_{ij}^2 = (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j)^2$  oraz:

$$Y_{ij\gamma}^{\alpha\beta\eta} = \sqrt{2} t_{ij}^{k+2(d_2-1),\alpha} s_{\gamma\alpha, b+2(d_4-1)}. \quad (2.33)$$

Ponieważ  $B_{ij\gamma}^\dagger = \sqrt{2} \sum_{\alpha\beta\eta} t_{ij}^{\beta\alpha} s_{\gamma\alpha\eta} a_{i\beta}^\dagger a_{j\eta}^\dagger$  ( $\beta = b + 2(d_2 - 1)$  i  $\eta = k + 2(d_4 - 1)$ ) to w ogól-  
ności wyrażenie z  $Y_{ij\gamma}^{\alpha\beta\eta}$  w (2.32) nie będzie równe  $\pm B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$ , czyli stan  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  nie będzie  
miał określonego spinu. Jeśli zażądamy, żeby spin stanu  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  był taki sam jak dla stanu  
 $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$ , to muszą być spełnione następujące równania:

$$\sum_{d_1} \left( \mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_4} (\mathbf{t}_{ij}^{d_2 d_1})^T \right)_{bk} = (\mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma)_{\beta\eta}. \quad (2.34)$$

Wzór ten wyliczyliśmy wstawiając za  $s_{\gamma\alpha, b+2(d_4-1)}$  ze wzoru (2.31) do (2.33) oraz korzystając  
z (2.32).

Zastanówmy się teraz nad przypadkiem kiedy spin stanu  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  jest równy  $S_\gamma = 0$ ,  
natomiast spin stanu  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  jest równy 1, i na odwrót. Będzie to zależało zarówno od  
postaci całki przeskoiku  $\mathbf{t}_{ij}$  i macierzy  $\mathbf{s}_\gamma$ . Otrzymujemy następujący warunek:

$$\sum_{d_1} \left( \mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_4} (\mathbf{t}_{ij}^{d_2 d_1})^T \right)_{bk} = -(\mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma)_{\beta\eta}.$$

Gdzie przypominamy, że  $\beta = b + 2(d_2 - 1)$  oraz  $\eta = k + 2(d_4 - 1)$ . W szczególności otrzy-  
mujemy następujący prosty wzór:

$$\mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_4} (\mathbf{t}_{ij}^{d_2 d_1})^T = -\mathbf{t}_{ij}^{d_2 d_1} \mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_4}.$$

Zatem może się zdarzyć, że mimo iż w uogólnionym modelu Hubbarda najniższemu, po-  
dwójnie obsadzonemu stanowi atomowemu odpowiada spinowy stan trypletowy, to w hamil-  
tonianie efektywnym (2.18), w granicy silnych korelacji otrzymamy parowanie w stanie  
spinowym singletowym.

### 2.3.3. Składowa uogólnionego spinu elektronów w stanach $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ oraz $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$

Zbadamy teraz składową  $Q_i^w$  operatora (2.22). Załóżmy, że zachodzi:

$$Q_i^w A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle = Q_\gamma^w A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle. \quad (2.35)$$

Zatem  $Q_\gamma^w$  jest wartością własną operatora  $Q_i^w$  w stanie  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Z powyższego równania otrzymujemy następujący warunek na macierz  $\mathbf{s}_\gamma$ :

$$\mathbf{Q}^w \mathbf{s}_\gamma + \mathbf{s}_\gamma (\mathbf{Q}^w)^T = Q_\gamma^w \mathbf{s}_\gamma, \quad (2.36)$$

gdzie  $\mathbf{Q}^w$  jest macierzą o elementach  $Q_{\eta\varepsilon}^w$ . Działając z kolei operatorem  $Q_{ij}^w = Q_i^w + Q_j^w$  na stan  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  ( $\mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma \neq 0$ ) otrzymujemy:

$$Q_{ij}^w B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = \sqrt{2} \left( \mathbf{a}_i^\dagger \right)^T \left( \mathbf{Q}^w \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma + \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma (\mathbf{Q}^w)^T \right) \mathbf{a}_j^\dagger |0\rangle. \quad (2.37)$$

Warunkiem na to aby stan  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  był stanem własnym operatora  $Q_{ij}^w$  do wartości własnej  $Q_\gamma^{w'}$  jest:

$$\mathbf{Q}^w \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma + \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma (\mathbf{Q}^w)^T = Q_\gamma^{w'} \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma.$$

Podobnie jak wcześniej równanie

$$Q_{ij}^w B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = Q_\gamma^{w'} B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle,$$

może być przydatne do przedstawienia hamiltonianu (2.18) poprzez składowe uogólnionego spinu.

Założmy teraz, że  $Q_i^w$  jest zetową składową spinu  $S_i^z$ , czyli, że jest dane przez (2.29) oraz (2.30) dla  $w = z$ . Warunek (2.36) na macierz  $\mathbf{s}_\gamma$  wygląda teraz następująco:

$$\mathbf{S}^z \mathbf{s}_\gamma + \mathbf{s}_\gamma \mathbf{S}^z = S_\gamma^z \mathbf{s}_\gamma, \quad (2.38)$$

gdzie  $S_\gamma^z$  jest równe  $Q_\gamma^z$  w równaniu (2.35). Z równania tego można łatwo otrzymać własności jakie powinna mieć macierz  $\mathbf{s}_\gamma$  w zależności od  $S_\gamma^z$ . Dla  $S_\gamma^z = 0$  otrzymujemy, że na diagonalu bloków  $\mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_2}$  znajdują się zera. Dla  $S_\gamma^z = 1$  ( $S_\gamma^z = -1$ ) niezerowe są tylko element bloków  $\mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_2}$  ( $\mathbf{s}_\gamma^{d_1 d_2}$ ). Własności te wraz z (2.31) są przydatne w analizie atomowej części hamiltonianu (2.3) zapisanej za pomocą jej diagonalnej postaci (2.12).

Wstawiając za  $\mathbf{s}_\gamma \mathbf{S}^z$  do równania (2.37) otrzymujemy:

$$S_{ij}^z B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = S_\gamma^z B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle + \sqrt{2} \left( \mathbf{a}_i^\dagger \right)^T \left( \mathbf{S}^z \mathbf{t}_{ij}\mathbf{s}_\gamma - \mathbf{t}_{ij}\mathbf{S}^z \mathbf{s}_\gamma \right) \mathbf{a}_j^\dagger |0\rangle, \quad (2.39)$$

gdzie  $S_{ij}^z = S_i^z + S_j^z$ . Wynika stąd, że jeśli jest spełniony następujący warunek:

$$\mathbf{S}^z \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma = \mathbf{t}_{ij} \mathbf{S}^z \mathbf{s}_\gamma, \quad (2.40)$$

to składowa spinu  $S_\gamma^z$  dla stanu  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  będzie taka sama jak dla  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ , czyli:

$$S_{ij}^z B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle = S_\gamma^z B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle.$$

Zauważmy, że z warunku komutacji operatora  $H_t$  z operatorem  $S_{ij}^z$  wynika, równanie  $\mathbf{S}^z \mathbf{t}_{ij} = \mathbf{t}_{ij} \mathbf{S}^z$ . Zatem aby było spełnione równanie (2.40) wyraz z całką przeskoku nie musi komutować z operatorem spinu.

Z równania (2.39) wynika także kiedy  $S^z$  dla stanu  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  zmienia wartość w stanie  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Na przykład jeśli  $S = 1$  i  $S^z = 0$  w stanie  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  a chcemy, żeby w stanie  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$   $S^z = 1$ , to wraz z równaniami (2.34) i  $\mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma \neq 0$  musi być spełnione także równanie:  $\mathbf{S}^z \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma - \mathbf{t}_{ij} \mathbf{S}^z \mathbf{s}_\gamma = \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma$  oraz oczywiście równanie (2.38) dla  $S_z = 0$ .

Na koniec zauważmy, że w przypadku pasma  $e_g$  własności dla operatora spinu, przedstawione w tym i poprzednim podrozdziale, są takie same jak dla operatora pseudospinu, danego przez (2.23), po odpowiedniej zamianie indeksów orbitalnych i spinowych.

## 2.4. Wprowadzenie bozonów i fermionów pomocniczych

Wprowadzimy teraz bozony i fermiony pomocnicze dla ogólnego przypadku, w którym nie zakładamy nic o liczbach obsadzeń elektronów na węzłach. Bozony niech opisują kreacje lub anihilacje stanów własnych atomowej części hamiltonianu (2.12) o parzystej liczbie obsadzeń elektronów na węźle. Stany o nieparzystej liczbie obsadzeń na węźle, będące także stanami własnymi tej części hamiltonianu, niech będą reprezentowane przez operatory fermionowe. Zatem z powyższych założeń wynika, że nowe operatory mają następujące związki ze stanami elektronowymi na węźle:

$$\begin{aligned} b_i^\dagger |v\rangle &= |0i\rangle, \\ f_{i\alpha}^\dagger |v\rangle &= a_{i\alpha}^\dagger |0i\rangle, \\ d_{i\gamma}^\dagger |v\rangle &= A_{i\gamma}^\dagger |0i\rangle, \\ t_{i\chi}^\dagger |v\rangle &= \sum_{\alpha\beta\varepsilon} t_{\chi\alpha\beta\varepsilon} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger a_{i\varepsilon}^\dagger |0i\rangle, \\ q_{i\psi}^\dagger |v\rangle &= \sum_{\alpha\beta\varepsilon\eta} q_{\psi\alpha\beta\varepsilon\eta} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger a_{i\varepsilon}^\dagger a_{i\eta}^\dagger |0i\rangle, \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.41)$$

gdzie operator bozonowy  $b_i^\dagger$  działając na nowy stan próżni  $|v\rangle$  kreuje pusty węzeł  $|0i\rangle$ , operator fermionowy  $f_{i\alpha}^\dagger$  kreuje pojedynczo obsadzony stan, operator bozonowy  $d_{i\gamma}^\dagger$  kreuje stan podwójnie obsadzony  $\gamma$ , operator fermionowy  $t_{i\chi}^\dagger$  kreuje potrójnie obsadzony stan własny numerowany przez  $\chi$ , natomiast operator bozonowy  $q_{i\psi}^\dagger$  kreuje stan własny czterokrotnie obsadzony oznaczony przez  $\psi$ . Trzy kropki oznaczają dalsze stany własne więcej niż czterokrotnie obsadzone. Zależności  $t_{\chi\alpha\beta\varepsilon}$  i  $q_{\psi\alpha\beta\eta}$  oraz odpowiednich wartości własnych  $E_\chi$  i  $E_\psi$  atomowej części hamiltonianu (2.12) od  $s_\gamma$  i  $E_\gamma$  podamy w rozdziale 5, w którym rozpatrzemy przypadki hamiltonianów efektywnych, dla których znajomość tych parametrów będzie już potrzebna. Parametry te spełniają warunki:  $t_{\chi\alpha\beta\varepsilon} = -t_{\chi\beta\alpha\varepsilon} = -t_{\chi\alpha\varepsilon\beta}$  oraz  $q_{\psi\alpha\beta\eta} = -q_{\psi\beta\alpha\eta} = -q_{\psi\alpha\eta\beta} = -q_{\psi\beta\eta\varepsilon}$ . Zakładamy, że operatory fermionowe odpowiadające literom  $f, t, \dots$  antykomutują ze sobą w każdym stanie i niezależnie od tego czy są operatorami kreacji czy też anihilacji. Podobnie zakładamy, że operatory bozonowe odpowiadające  $b, d, q, \dots$  komutują pomiędzy sobą.

Na każdym węźle  $i$  jest spełniona następująca równość:

$$\mathbf{1}_i = |0i\rangle \langle 0i| + \sum_{\alpha} |i\alpha\rangle \langle i\alpha| + \sum_{\gamma} |i\gamma\rangle \langle i\gamma| + \sum_{\chi} |i\chi\rangle \langle i\chi| + \sum_{\psi} |i\psi\rangle \langle i\psi| + \dots$$

Działając z obu stron operatorem  $a_{i\alpha}^\dagger$  otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\begin{aligned} a_{i\alpha}^\dagger &= f_{i\alpha}^\dagger b_i + 2! \sum_{\gamma\beta} s_{\gamma\alpha\beta}^* \left( d_{i\gamma}^\dagger f_{i\beta} \right) + 3! \sum_{\gamma\beta\varepsilon\chi} s_{\gamma\beta\varepsilon} t_{\chi\alpha\beta\varepsilon}^* \left( t_{i\chi}^\dagger d_{i\gamma} \right) + \\ &+ 4! \sum_{\chi\beta\eta\varepsilon\psi} t_{\chi\beta\eta\varepsilon} q_{\psi\alpha\beta\eta\varepsilon}^* \left( q_{i\psi}^\dagger t_{i\chi} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.42)$$

Jak będą wyglądać następne wyrazy można łatwo przewidzieć jeśli zauważyć analogię jaka występuje w trzech ostatnich wyrazach. Wprowadzone nowe operatory spełniają następujący wzór:

$$1 = b_i^\dagger b_i + \sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} + \sum_{\gamma} d_{i\gamma}^\dagger d_{i\gamma} + \sum_{\chi} t_{i\chi}^\dagger t_{i\chi} + \sum_{\psi} q_{i\psi}^\dagger q_{i\psi} + \dots \quad (2.43)$$

Co jest w zgodzie z tym, że elektrony na węźle mogą znajdować się tylko w jednym ze stanów danych przez (2.41). Dodatkowo należy zauważyć, że zależność pomiędzy operatorem  $a_{i\alpha}^\dagger$  i nowymi operatorami jest taka, że spełnione są wszystkie reguły antykomutacji:

$$\begin{aligned} \{a_{i\alpha}^\dagger, a_{j\beta}\} &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}, \\ \{a_{i\alpha}, a_{j\beta}\} &= 0. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Powyższe równości dla  $i \neq j$  wynikają z antykomutacji nowych operatorów fermionowych na różnych węzłach, natomiast dla  $i = j$  relacje antykomutacji otrzymujemy wstawiając w odpowiednie miejsca operator jednostkowy  $\mathbf{1}_i$ , na przykład:  $\delta_{\alpha\beta} = \{a_{i\alpha}^\dagger, a_{i\beta}\} = \{a_{i\alpha}^\dagger \mathbf{1}_i, \mathbf{1}_i a_{i\beta}\}$ .

Operator całkowitej liczby elektronów na węźle w obrazie nowych kwazicząstek jest dany przez:

$$n_i = \sum_{\alpha} n_{i\alpha} = \sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} + 2 \sum_{\gamma} d_{i\gamma}^\dagger d_{i\gamma} + 3 \sum_{\chi} t_{i\chi}^\dagger t_{i\chi} + 4 \sum_{\psi} q_{i\psi}^\dagger q_{i\psi} + \dots \quad (2.45)$$

Z powyższego wzoru bardzo dobrze widać, jakiej liczbie obsadzeń na węźle jaki operator odpowiada.

Zauważmy, że ze sposobu w jaki została wyprowadzona równość (2.42) oraz reguł antykomutacji (2.44) wynika, iż jest możliwa także sytuacja odwrotna gdy operatorom bozonowym odpowiadają nieparzyste liczby obsadzeń a fermionowym parzyste. Oczywiście zależność operatora  $a_{i\alpha}^\dagger$  od nowych operatorów fermionowych i bozonowych będzie wtedy taka sama. Także taki sam będzie więz (2.43) i całkowita liczba cząstek (2.45).

W szczególnym przypadku opisywanym przez hamiltonian (2.18), gdy liczba elektronów na węźle jest mniejsza lub równa 1, wstawienie za operator  $a_{i\alpha}^\dagger$  ( $a_{i\alpha}$ ) spowoduje, że pozostaną tylko operatory  $f_{i\alpha}$  i  $b_i$ , co jest równoznaczne z następującym podstawieniem:

$$a_{i\alpha} = b_i^\dagger f_{i\alpha} \quad (2.46)$$

Należy zauważyć, że powyższe przyporządkowanie nie jest równością w pełnym tego słowa znaczeniu, gdyż prawa strona nie spełnia reguł antykomutacji, w przeciwieństwie do prawej strony równania (2.42) wyrażonej przez wszystkie operatory bozonowe i fermionowe. Wzór ten można zinterpretować następująco.  $a_{i\alpha}$  anihiluje elektron znajdujący się w stanie  $|i\alpha\rangle$  podczas gdy wszystkie pozostałe stany na  $i$ -tym węźle są nie obsadzone, gdyż  $n_i \leq 1$ . Prawa strona powyższej równości mówi, że jest anihilowany fermion przez operator  $f_{i\alpha}$  oraz, że jest kreowana dziura przez operator  $b_i^\dagger$ . W analogii do modelu  $t - J$  kwazicząstki odpowiadające operatorom  $f_{i\alpha}$  będziemy nazywać spinonami, a operatorom  $b_i$  holonami. Podobnie jak w modelu jednopasmowym stosowanie spinonów i holonów jest związane z postulatem separacji ładunkowo - spinowej i orbitalnej. W tym szczególnym przypadku więz (2.43) przyjmuje następującą postać:

$$1 = b_i^\dagger b_i + \sum_{\alpha} f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} \quad (2.47)$$



Widać z powyższego wzoru, że każdy z operatorów liczby obsadzeń czy to bozonowy czy fermionowy może przyjmować tylko wartości 0 lub 1. Oznacza to, że albo węzeł  $i$  jest pusty ( $b_i^\dagger b_i = 1$ ) albo obsadzony przez jeden spinon ( $\sum_\alpha f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} = 1$ ). Liczbę elektronów występującą w potencjale chemicznym należy natomiast, zgodnie z równaniem (2.45) zastąpić liczbą spinonów:

$$n_i = \sum_\alpha f_{i\alpha}^\dagger f_{i\alpha} \quad (2.48)$$

Pomocnicze kwazicząstki spinony i holony zastosujemy w rozdziale 4 do szczególnego przypadku hamiltonianu (2.18), modelu ekwiwalentnych orbitali elektronów w paśmie  $e_g$ .

### 3. Hamiltonian efektywny dla rzeczywistego pasma $e_g$

Rozpatrzmy teraz szczególny przypadek hamiltonianu (2.3) opisujący pasmo  $e_g$ :

$$\begin{aligned} \mathbb{H} = & \sum_{i \neq j, l \sigma} t_{ij}^{ll'} a_{il\sigma}^\dagger a_{jl'\sigma} + U \sum_{il} n_{il\uparrow} n_{il\downarrow} + \left( U - \frac{5}{2} J \right) \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\tau\sigma} n_{i\kappa\sigma'} - 2J \sum_i \mathbf{S}_{i\tau} \cdot \mathbf{S}_{i\kappa} + \\ & + J \sum_{il} a_{il\uparrow}^\dagger a_{il\downarrow}^\dagger a_{i\bar{l}\downarrow} a_{i\bar{l}\uparrow} + V \sum_{i\sigma} (n_{i\tau\sigma} + n_{i\kappa\sigma}) \left( a_{i\tau\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\kappa\bar{\sigma}} + a_{i\kappa\bar{\sigma}}^\dagger a_{i\tau\bar{\sigma}} \right). \end{aligned} \quad (3.1)$$

W powyższym hamiltonianie  $\bar{\sigma} = \downarrow, \uparrow$  oraz  $\bar{l} = \kappa, \tau$  jeśli w odpowiedniej kolejności zachodzi:  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  i  $l = \tau, \kappa$ . Operator  $a_{jl\sigma} \left( a_{jl\sigma}^\dagger \right)$  jest operatorem anihilacji (krecacji) elektronu w stanie Wanniera na węźle  $j$  ze stanem orbitalnym  $l$  i spinem  $\sigma$ . Operator  $n_{il\sigma}$  jest operatorem liczby obsadzeń elektronów w stanie  $|il\sigma\rangle$ . Operator  $\mathbf{S}_{il}$  jest operatorem spinu na węźle  $i$  oraz orbitalu  $l$ . Pierwszy wyraz opisuje przeskoki elektronów pomiędzy węzłami  $i, j$  z zachowaniem spinu. Drugi - oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami znajdującymi się na tym samym węźle i orbitalu, trzeci i czwarty opisują oddziaływanie kulombowskie elektronów znajdujących na tym samym węźle ale na różnych orbitalach. Piąty wyraz dotyczy przeskoku pary elektronów pomiędzy orbitalami, natomiast szósty dotyczy tego samego przeskoku, ale dla pojedynczego elektronu, pod warunkiem, że znajdują się na węźle jeden lub dwa elektrony o przeciwnych spinach. Zakładamy, że całki przeskoku  $t_{ij}^{ll'}$  są rzeczywiste oraz oddziaływania kulombowskie  $U, J$  i  $V$  są dodatnie. Działając atomową częścią tego hamiltonianu na unormowane stany dwucząstkowe postaci:  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle = \sum_{\alpha\beta} s_{\gamma\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger |0\rangle$ , gdzie przyjęliśmy, że  $1 = (\tau, \uparrow), 2 = (\tau, \downarrow), 3 = (\kappa, \uparrow), 4 = (\kappa, \downarrow)$ , otrzymujemy wartości własne  $E_\gamma$  i odpowiadające im stany własne dane równaniami (A.3). Przy pomocy operatorów  $A_{i\gamma}^\dagger$  i wartości własnych  $E_\gamma$  hamiltonian powyższy można zapisać w postaci (2.12), gdzie  $\gamma = -1, 0, 1, 2, 3, 4$  numeruje wszystkie możliwe stany własne  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ , natomiast  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  przyjmuje odpowiednie wartości dla  $\alpha$  i  $\beta$  zgodnie z hamiltonianem (3.1). Operatory  $A_{i\gamma}^\dagger$  działając na stan próżni kreują albo stany ze spinem  $S = 1$  i pseudospinem  $L = 0$  ( $\gamma = S^z = -1, 0, 1$ ) albo  $S = 0$  i  $L = 1$  ( $\gamma = 2, 3, 4$ ). Przy czym przez  $\gamma = 2$  oznaczyliśmy stan, w którym  $L_x = 0$ . Natomiast dla stanów oznaczonych przez  $\gamma = 3, 4$  w ogólności ( $V \neq 0 \neq J$ ) nie istnieje kierunek na którego rzut pseudospinu  $\mathbf{L}_i$  byłby określony, czyli stany te nie są stanami własnymi operatora  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{L}_i$ , gdzie  $\mathbf{n} = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$ . Dla stanów spinowych trypletowych ( $S = 1$ ), otrzymujemy  $E_{-1} = E_0 = E_1 = U - 3J$  natomiast odpowiednie operatory  $A_{i\gamma}^\dagger$  są dane przez:

$$A_{i\gamma}^\dagger = \begin{cases} a_{i2}^\dagger a_{i4}^\dagger, & \gamma = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{i1}^\dagger a_{i4}^\dagger + a_{i2}^\dagger a_{i3}^\dagger), & \gamma = 0, \\ a_{i1}^\dagger a_{i3}^\dagger, & \gamma = 1. \end{cases}$$

Dla stanu spinowego singletowego ( $S = 0$ ), któremu odpowiada  $E_2 = U - J$  operator  $A_{i2}^\dagger$  ma następującą postać:

$$A_{i2}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{i1}^\dagger a_{i2}^\dagger - a_{i3}^\dagger a_{i4}^\dagger).$$

Kolejnym dwóm spinowym stanom singletowym numerowanym przez  $\gamma = 3, 4$  odpowiada energia  $E_\gamma = U + (-1)^\gamma \sqrt{4V^2 + J^2}$ , natomiast operatory  $A_{i\gamma}^\dagger$  mają bardziej skomplikowaną postać:

$$A_{i\gamma}^\dagger = s_1^\gamma (a_{i1}^\dagger a_{i2}^\dagger + a_{i3}^\dagger a_{i4}^\dagger) + s_2^\gamma (a_{i1}^\dagger a_{i4}^\dagger - a_{i2}^\dagger a_{i3}^\dagger),$$

gdzie:

$$s_1^\gamma = \frac{2V}{\sqrt{2}} \frac{(-1)^\gamma}{\sqrt{(E_\gamma - U - J)^2 + 4V^2}},$$

$$s_2^\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|E_\gamma - U - J|}{\sqrt{(E_\gamma - U - J)^2 + 4V^2}}.$$

Widać, że znak  $s_1^\gamma$  będzie zależał od  $\gamma$ . Dodatkowo parametry  $s_1^\gamma$  i  $s_2^\gamma$  nie zależą od  $U$ . W granicy  $V/J \rightarrow +0$  otrzymujemy  $s_1^4 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$  i  $s_2^4 \rightarrow 0$ , co daje podobny operator do  $A_{i2}^\dagger$ . Natomiast w tej samej granicy  $s_1^3 \rightarrow 0$  oraz  $s_2^3 \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$ , i otrzymujemy w wyniku tego zwykły spinowy stan singletowy. Wszystkie stany  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$  są ortonormalne. Przypominamy tutaj, że ze względu na założenie  $E_\gamma \gg |t_{ij}^{ll'}|$  muszą zachodzić odpowiednie związki pomiędzy parametrami  $U, J, V$  oraz  $t_{ij}^{ll'}$ .

Dla hamiltonianu (3.1) macierz  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  jest dana przez:

$$\mathbf{t}_{ij} = \begin{pmatrix} t_{ij}^{\tau\tau} \mathbf{1} & t_{ij}^{\kappa\tau} \mathbf{1} \\ t_{ij}^{\kappa\tau} \mathbf{1} & t_{ij}^{\kappa\kappa} \mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

Dla informacji podajmy, że całki przeskoku, dla najbliższych sąsiadów  $i - j$ , w zależności od kierunku są dane następująco [45]:

kierunek $i - j$	$Ox$	$Oy$	$Oz$
$t_{ij}^{\tau\tau}$	$-\frac{3}{2}t$	$-\frac{3}{2}t$	0
$t_{ij}^{\kappa\kappa}$	$-\frac{1}{2}t$	$-\frac{1}{2}t$	$-2t$
$t_{ij}^{\kappa\tau}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}t$	$\frac{\sqrt{3}}{2}t$	0

gdzie  $t > 0$ .

Odpowiednie macierze  $\mathbf{s}_\gamma$  są równe:

$$\begin{aligned}
\mathbf{s}_{-1} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_0 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
\mathbf{s}_2 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & s_1^3 & 0 & s_2^3 \\ -s_1^3 & 0 & -s_2^3 & 0 \\ 0 & s_2^3 & 0 & s_1^3 \\ -s_2^3 & 0 & -s_1^3 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_4 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & s_1^4 & 0 & s_2^4 \\ -s_1^4 & 0 & -s_2^4 & 0 \\ 0 & s_2^4 & 0 & s_1^4 \\ -s_2^4 & 0 & -s_1^4 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Widać tutaj, że zgodnie z własnościami macierzy  $\mathbf{s}_\gamma$  wyliczonymi w podrozdziale 2.3.2 bloki tych macierzy odpowiadające danej parze stanów orbitalnych  $l$  i  $l'$  dla  $S = 1$  są symetryczne względem transponowania, natomiast dla  $S = 0$  zmieniają znak po transponowaniu. Powoduje to jak powiedzieliśmy wcześniej, że w stanach spinowych trypletowych na diagonalu znajdują się bloki z zerowymi elementami. Poza tym jak pokazaliśmy w podrozdziale 2.3.3 dla stanów, w których  $S^z = 0$  na diagonalu bloków odpowiadających ustalonym  $l$  i  $l'$  znajdują się zera, natomiast dla  $S^z = 1$  ( $S^z = -1$ ) niezerowe są tylko elementy bloków  $\mathbf{s}_{\gamma 11}^{d_1 d_2}$  ( $\mathbf{s}_{\gamma 22}^{d_1 d_2}$ ).

Ponieważ całka przeskoku (3.2) nie zmienia spinu, więc zgodnie z tym co powiedzieliśmy w podrozdziale 2.3.1, stany  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  będą miały takie same wartości spinu i jego zetowej składowej jak stany  $A_{i\gamma}^\dagger |0\rangle$ . Zgodnie z (2.19) operatory parowania w stanach spinowych trypletowych, dla których  $E_{-1} = E_0 = E_1 = U - 3J$  są dane przez:

$$\begin{aligned}
B_{ij1}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ t_{ij}^{\kappa\tau} \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger - a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) + t_{ij}^{\tau\tau} a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger - t_{ij}^{\kappa\kappa} a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right\}, \\
B_{ij-1}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ t_{ij}^{\kappa\tau} \left( a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger \right) + t_{ij}^{\tau\tau} a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - t_{ij}^{\kappa\kappa} a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger \right\},
\end{aligned}$$

$$B_{ij0}^\dagger = \frac{1}{2} \left\{ t_{ij}^{\tau\tau} \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger + a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right) - t_{ij}^{\kappa\kappa} \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger + a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) + t_{ij}^{\kappa\tau} \left( \left[ a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger + a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right] - \left[ a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger + a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right] \right) \right\}.$$

Dla stanów spinowych singletowych, którym odpowiada energia  $E_2 = U - J$ , dostajemy operatory parowania następującej postaci:

$$B_{ij2}^\dagger = \frac{1}{2} \left\{ t_{ij}^{\tau\tau} \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) - t_{ij}^{\kappa\kappa} \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right) - t_{ij}^{\kappa\tau} \left[ \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right) - \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger - a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) \right] \right\}. \quad (3.4)$$

Dla stanów spinowych singletowych  $\gamma = 3, 4$  o energii  $E_\gamma = U + (-1)^\gamma \sqrt{4V^2 + J^2}$  otrzymujemy operatory parowania następujące:

$$B_{ij\gamma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (t_{ij}^{\tau\tau} s_1^\gamma + t_{ij}^{\kappa\tau} s_2^\gamma) \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) + (t_{ij}^{\kappa\kappa} s_1^\gamma + t_{ij}^{\kappa\tau} s_2^\gamma) \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right) + (t_{ij}^{\tau\tau} s_2^\gamma + t_{ij}^{\kappa\tau} s_1^\gamma) \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{j\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{j\kappa\uparrow}^\dagger \right) + (t_{ij}^{\kappa\kappa} s_2^\gamma + t_{ij}^{\kappa\tau} s_1^\gamma) \left( a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{j\tau\downarrow}^\dagger - a_{i\kappa\downarrow}^\dagger a_{j\tau\uparrow}^\dagger \right) \right\}.$$

Łatwo zauważyć, że w ogólności stany  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  dla niezerowych całek przeskoku i różnych modułów  $t_{ij}^{\tau\tau}$  oraz  $t_{ij}^{\kappa\kappa}$  nie mają określonego pseudospinu  $\mathbf{L}_{ij}^2 = (\mathbf{L}_i + \mathbf{L}_j)^2$ . Gdyby zachodził warunek  $t_{ij}^{\tau\tau} = t_{ij}^{\kappa\kappa}$ , to pseudospin byłby określony tylko dla  $\gamma = 3, 4$ , natomiast dla  $t_{ij}^{\tau\tau} = -t_{ij}^{\kappa\kappa}$  tylko w stanach spinowych trypletowych. W obu przypadkach otrzymalibyśmy stan pseudospinowy trypletowy, czyli  $L = 1$ .

Korzystając z warunku (2.20) otrzymujemy, że stany  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  nie są ortogonalne pomiędzy sobą tylko dla  $\gamma = 2, 3, 4$ . Czyli stany spinowe trypletowe o danej wartości  $\gamma$ , jak zauważyliśmy w podrozdziale 2.3.1, są ortogonalne ze wszystkimi pozostałymi stanami dwucząstkowymi o innych wartościach  $\gamma$ .

Hamiltonian efektywny dla podwójnie zdegenerowanego modelu Hubbarda, danego wzorem (3.1) w granicy silnych korelacji ma postać:

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j, ll'\sigma} t_{ij}^{ll'} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - \frac{2}{U - 3J} \sum_{i \neq j \neq r, \gamma = -1, 0, 1} B_{ij\gamma}^\dagger B_{rj\gamma} - \frac{2}{U - J} \sum_{i \neq j \neq r} B_{ij2}^\dagger B_{rj2} - \frac{2}{U - \sqrt{4V^2 + J^2}} \sum_{i \neq j \neq r} B_{ij3}^\dagger B_{rj3} - \frac{2}{U + \sqrt{4V^2 + J^2}} \sum_{i \neq j \neq r} B_{ij4}^\dagger B_{rj4}. \quad (3.5)$$

Widać z powyższego hamiltonianu, że jeśli zachodzi następujący związek  $\sqrt{4V^2 + J^2} > 3J$ , czyli  $V > \sqrt{2}J$  to bardziej stabilnym stanem od stanu spinowego trypletowego będzie stan spinowy singletowy z  $\gamma = 3$ .

## 4. Własności fizyczne modelu ekwiwalentnych orbitali

### 4.1. Wyprowadzenie hamiltonianu

W rozdziale tym zajmiemy się prostszym modelem ekwiwalentnych orbitali dla podwójnie zdegenerowanego modelu Hubbarda (3.1), przy odpowiednich założeniach odnośnie oddziaływania. Założenie ekwiwalentnych orbitali oznacza, że spełnione są następujące warunki:  $t_{jr}^{\tau\tau} = t_{jr}^{\kappa\kappa} = t_{jr}$  oraz  $t_{jr}^{\kappa\tau} = 0$ . Zatem z równania (2.21) wynika, że wszystkie stany  $B_{ij\gamma}^\dagger |0\rangle$  dla różnych wartości  $\gamma$  są ortogonalne. Dla bardzo małych i dodatnich wartości  $V/J$  parametry  $s_1^\gamma$  i  $s_2^\gamma$  mają następującą przybliżoną postać:

$$\begin{aligned} s_1^3 &\approx -s_2^4 \approx -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{V}{J}, \\ s_2^3 &\approx s_1^4 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

gdzie rozpatrujemy tylko wkłady od liniowych wyrazów  $V/J$ . Wstawiając te przybliżone wartości do (3.5) i rozpatrując tylko liniowy wyraz w  $V/J$  oraz zakładając dodatkowo, że  $J/U \ll 1$  i przybliżając  $1/(1 - J^2/U^2)$  jedynką otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i \neq j, l\sigma} t_{ij} a_{il\sigma}^\dagger a_{jl\sigma} - \frac{2}{U - 3J} \sum_{i \neq j \neq r, m = -1, 0, 1} t_{ij} t_{jr} B_{ijm}^\dagger B_{rjm} - \\ & - \frac{2}{U - J} \sum_{i \neq j \neq r} t_{ij} t_{jr} C_{ij0}^\dagger C_{rj0} - \frac{2}{U} \sum_{i \neq j \neq r, m = \pm 1} t_{ij} t_{jr} C_{ijm}^\dagger C_{rjm} + \\ & + \frac{2J}{U^2} \sum_{i \neq j \neq r, m = \pm 1} t_{ij} t_{jr} C_{ijm}^\dagger C_{rj\bar{m}} + \frac{2\sqrt{2}V}{U^2} \sum_{i \neq j \neq r} t_{ij} t_{jr} \left[ C_{ij0}^\dagger (C_{rj1} + C_{rj-1}) + h.c. \right], \end{aligned} \quad (4.1)$$

gdzie  $\bar{m} = +1, -1$  dla odpowiednio  $m = -1, +1$  oraz nowe operatory parowania są zdefiniowane następująco:

$$(S = 1, L = 0) \begin{cases} B_{ijm}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_{i\tau j\kappa m}^\dagger - b_{i\kappa j\tau m}^\dagger), \\ b_{ilj\bar{m}}^\dagger = \begin{cases} a_{il\downarrow}^\dagger a_{j\bar{l}\downarrow}^\dagger, & m = S^z = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{il\uparrow}^\dagger a_{j\bar{l}\downarrow}^\dagger + a_{il\downarrow}^\dagger a_{j\bar{l}\uparrow}^\dagger), & m = S^z = 0, \\ a_{il\uparrow}^\dagger a_{j\bar{l}\uparrow}^\dagger, & m = S^z = 1, \end{cases} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$(S = 0, L = 1) \begin{cases} C_{ijm}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_{i\uparrow j\downarrow m}^\dagger - s_{i\downarrow j\uparrow m}^\dagger), \\ s_{i\sigma j\bar{\sigma} m}^\dagger = \begin{cases} a_{i\kappa\sigma}^\dagger a_{j\kappa\bar{\sigma}}^\dagger, & m = L^z = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{i\tau\sigma}^\dagger a_{j\kappa\bar{\sigma}}^\dagger + a_{i\kappa\sigma}^\dagger a_{j\tau\bar{\sigma}}^\dagger), & m = L^z = 0, \\ a_{i\tau\sigma}^\dagger a_{j\tau\bar{\sigma}}^\dagger, & m = L^z = 1, \end{cases} \end{cases} \quad (4.3)$$

Ponieważ założyliśmy, że  $J/U \ll 1$  oraz  $V/J \ll 1$  więc ostatnie dwa wyrazy w (4.1) mają znaczenie tylko wtedy gdy są porównywalne z wyrazem z całą przeskoku, czyli wtedy gdy znajdujemy się blisko fazy izolatora. Przy czym jak widać, wyraz z  $V$  jest niższego rzędu niż z  $J$ . Zaniedbując ostatecznie oba wyrazy otrzymujemy następujący hamiltonian:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i \neq j, l \sigma} t_{ij} a_{il\sigma}^\dagger a_{jl\sigma} - J'_B \sum_{i \neq j \neq r, m} t_{ij} t_{jr} B_{ijm}^\dagger B_{rjm} - J'_C \sum_{i \neq j \neq r} t_{ij} t_{jr} C_{ij0}^\dagger C_{rj0} - \\ & - J'_D \sum_{i \neq j \neq r, m = \pm 1} t_{ij} t_{jr} C_{ijm}^\dagger C_{rjm}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

gdzie operatory parowania są dane przez (4.2) i (4.3), natomiast  $J'_B = 2/(U - 3J)$ ,  $J'_C = 2/(U - J)$  i  $J'_D = 2/U$ . Hamiltonianem powyższym będziemy się zajmować w dalszej części pracy. Odpowiada on hamiltonianowi (3.1) bez dwóch ostatnich wyrazów z  $J$  i  $V$ , który teraz, po usunięciu tych składników ma następującą postać:

$$\mathbb{H} = \sum_{i \neq j, l \sigma} t_{ij} a_{il\sigma}^\dagger a_{jl\sigma} + (U - 3J) \sum_{i, m = -1, 0, 1} A_{im}^\dagger A_{im} + (U - J) \sum_i D_{i0}^\dagger D_{i0} + U \sum_{i, m = \pm 1} D_{im}^\dagger D_{im}, \quad (4.5)$$

gdzie:

$$A_{im}^\dagger = (S = 1, L = 0) \begin{cases} a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{i\kappa\downarrow}^\dagger, & m = S^z = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{i\kappa\downarrow}^\dagger + a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{i\kappa\uparrow}^\dagger \right), & m = S^z = 0, \\ a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{i\kappa\uparrow}^\dagger, & m = S^z = 1, \end{cases}$$

$$D_{im}^\dagger = (S = 0, L = 1) \begin{cases} a_{i\kappa\uparrow}^\dagger a_{i\kappa\downarrow}^\dagger, & m = L^z = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left( a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{i\kappa\downarrow}^\dagger - a_{i\tau\downarrow}^\dagger a_{i\kappa\uparrow}^\dagger \right), & m = L^z = 0, \\ a_{i\tau\uparrow}^\dagger a_{i\tau\downarrow}^\dagger, & m = L^z = 1, \end{cases}$$

Ponieważ  $t_{ij}^{\alpha\beta} = t_{ij} \delta_{\alpha\beta}$ , więc zgodnie z tym co powiedzieliśmy w podrozdziale 2.3.1, wartości spinów  $S$  i pseudospinów  $L$  oraz ich zetowych składowych  $S^z$  i  $L^z$  zostają przeniesione ze stanów  $A_{im}^\dagger |0\rangle$  i  $D_{im}^\dagger |0\rangle$  na odpowiadające im stany  $B_{ijm}^\dagger |0\rangle$  i  $C_{ijm}^\dagger |0\rangle$ . Stany  $A_{im}^\dagger |0\rangle$  mają wartość spinu  $S = 1$  oraz odpowiednio  $m = S^z = -1, 0, 1$  natomiast pseudospin  $L = 0$ . Stany  $D_{im}^\dagger |0\rangle$  mają  $S = 0$ ,  $L = 1$  oraz  $m = L^z = -1, 0, 1$ . Takie same wartości  $S$ ,  $S^z$ ,  $L$  i  $L^z$  mają odpowiednie stany  $B_{ijm}^\dagger |0\rangle$  ( $S = 1$  i  $L = 0$ ) oraz  $C_{ijm}^\dagger |0\rangle$  ( $S = 0$ ,  $L = 1$ ), co zostało już zapisane we wzorach (4.2) i (4.3). Zatem jeśli  $i \neq r$ , to hamiltonian (4.4) opisuje poruszanie się par elektronów w spinowych stanach trypletowych i singletowych. Natomiast w przypadku  $i = r$  występuje dwuwęzłowe oddziaływanie takich par. Dla  $n_i = 1$  model

ten został przedstawiony na przykład w pracy [44], w Dodatku C została pokazana identyfikacja obu modeli. Ujemne znaki przy oddziaływaniach  $-J'_B$ ,  $-J'_C$  oraz  $-J'_D$  spowodują, jak się to okaże, że w dostatecznie niskich temperaturach otrzymamy stan nadprzewodzący. Dodatkowo operatory parowania, niezależnie od tego, czy jest to stan spinowy trypletowy czy singletowy są symetryczne względem przestawienia indeksów wskazujących węzły. W normalnym spinowym stanie trypletowym przestawienie takich indeksów zmieniałoby znak odpowiednich operatorów. Mianowicie weźmy np. operator kreacji stanu trypletowego  $S^z = +1$ :  $a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger = -a_{j\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow}^\dagger$ . Jeśli rozpatrzeć dokładniejszy model, dla którego już nie robi się założeń o ekwiwalentnych orbitalach, w operatorach parowania w stanach spinowych trypletowych pojawiają się także wyrazy, które zmieniają znak po przestawieniu wskaźników numerujących węzły.

## 4.2. Para elektronów w pustym paśmie

W podrozdziale tym rozpatrzemy zachowanie się pary elektronów w pustym paśmie opisywane przez hamiltonian (4.4). Jest różnica pomiędzy tymi parami a parami Coopera, gdyż te ostatnie rozpatrywane są powyżej powierzchni Fermiego, przy założeniu, że pozostałe elektrony znajdują się poniżej poziomu Fermiego i nie oddziałują [46]. Dodatkowo my będziemy rozpatrywać superpozycję wszystkich możliwych stanów dwucząstkowych elektronów znajdujących się na różnych węzłach, a nie w przestrzeni kwazipędów [47]. Stany te mają następującą postać:

$$\begin{aligned} |B_m\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}^m B_{ijm}^\dagger |0\rangle, \\ |C_m\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{i \neq j} \psi_{ij}^m C_{ijm}^\dagger |0\rangle, \end{aligned} \quad (4.6)$$

gdzie  $N$  jest liczbą węzłów. Z równania (2.21) wynika, że stany powyższe są ortogonalne. Jak napisaliśmy wyżej stany te mają odpowiednio następujące wartości spinu i pseudospinu  $S = 1$  i  $L = 0$  oraz  $S = 0$  i  $L = 1$ . Oprócz tych stanów jest także 10 stanów własnych z wartościami spinu i pseudospinu równymi  $S = L = 1$  oraz  $S = L = 0$ , które, jak wynika z liczby stanów własnych atomowej części hamiltonianu (4.5) znikają gdy elektrony znajdują się na tym samym węźle. Jak napisaliśmy w podrozdziale 2.3.1 wszystkie te stany są ortogonalne, gdyż odpowiadają różnym wartościom spinu, pseudospinu i ich zetowym składowym. Zatem część z oddziaływaniem hamiltonianu (4.4) działając na pozostałe 10 stanów daje zero. Czyli



stany te są stanami niezwiązanymi pary elektronów, a ich energia stanu podstawowego odpowiada najniższej energii w paśmie przemnożonej przez dwa z dokładnością do wyrazu  $1/N^2$  (i wyższych potęg) przemnożonego przez pewną stałą. Wyraz  $1/N^2$  w energii stanu podstawowego jest związany z tym, że jeśli jeden elektron ma kwazipęd, odpowiadający najniższej wartości energii pasmowej, równy zero, to drugi elektron musi mieć kwazipęd  $\mathbf{k}$  różny od zera, aby stan istniał, a wartość tego kwazipędu musi być rzędu  $2\pi/N$ . Przechodząc z tymi stanami od przestrzeni kwazipędów do przestrzeni położenia otrzymamy, podobnie jak we wzorach (4.6), że są one superpozycją odpowiednich stanów bazowych na dwóch węzłach, które w przeciwieństwie do stanów  $B_{ijm}^\dagger |0\rangle$  i  $C_{ijm}^\dagger |0\rangle$  są antysymetryczne względem przestawienia węzłów. Prawdopodobieństwo, że niezwiązana para elektronów znajduje się w takim stanie bazowym odpowiadającym węzłom  $i$  oraz  $j$  jest równe:  $4 \sin^2 [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)/2] / N^2$ . Poniżej zostaną przedstawione obliczenia dla stanów  $|B_m\rangle$ . Będą one również słuszne dla  $|C_m\rangle$ .

Ponieważ nie ma w układzie podwójnych obsadzeń, to przyjęliśmy, że  $\varphi_{ii}^m = 0$ . O tych parametrach można założyć także, że  $\varphi_{ij}^m = \varphi_{ji}^m$ , co wynika z tego, że  $B_{ijm}^\dagger = B_{jim}^\dagger$ . Zakładając translacyjną niezmienniczość parametru  $\varphi_{ij}^m$  otrzymujemy  $\varphi_{ij}^m = \varphi^m(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = (1 - \delta_{ij}) 1/\sqrt{N} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$ , gdzie  $\mathbf{k} = 2\pi(m_x/N_x, m_y/N_y, m_z/N_z)$  należy do pierwszej strefy Brillouina oraz  $N_x N_y N_z = N$  [48]. Warunek unormowania stanu  $|B_m\rangle$  prowadzi do następującego związku:

$$\sum_j |\varphi_{ij}^m|^2 = \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}^m|^2 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}}^m \varphi_{\mathbf{q}}^{m*} = 1, \quad (4.7)$$

Stany  $|B_m\rangle$  są stanami własnymi hamiltonianu (4.4), otrzymujemy:

$$\mathcal{H} |B_m\rangle = \frac{2}{\sqrt{2N}} \sum_{i \neq j \neq r} (t_{ir} - J'_B t_{ij} t_{jr}) \varphi_{jr}^m B_{ijm}^\dagger |0\rangle = E_m |B_m\rangle,$$

gdzie przyjmując  $i \neq j$  uwzględniliśmy, że po zadziałaniu  $\mathcal{H}$  na stan  $|B_m\rangle$  nie mogą się pojawić stany podwójnie obsadzone. Stąd dostajemy, że:

$$2 \sum_r (t_{ir} - J'_B t_{ij} t_{jr}) \varphi_{jr}^m = E_m \varphi_{ij}^m,$$

gdzie  $i \neq j$ . Skorzystaliśmy tutaj z niezmienniczości względem translacji i inwersji parametrów  $t_{ij}$  oraz  $\varphi_{ij}^m$ . Mnożąc obustronnie powyższe wyrażenie przez  $\varphi_{ij}^{m*}/N$  oraz sumując po  $i$  i  $j$  dostajemy, korzystając z warunku na unormowanie stanów następujące wyrażenie

na energię:

$$E_m = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}^m|^2 - \frac{2J'_B}{N} \sum_{\mathbf{kq}} \epsilon_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}}^m \varphi_{\mathbf{q}}^{m*} - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{kq}} (\epsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^m \varphi_{\mathbf{q}}^{m*} + \epsilon_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}^{m*} \varphi_{\mathbf{k}}^m)$$

gdzie:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_i t_{ir} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_r)}, \quad (4.8)$$

nie zależy od  $r$ , ze względu na translacyjną niezmienniczość  $t_{ir}$ .

Należy teraz znaleźć najmniejszą wartość energii  $E_m$  przy warunku unormowania stanów (4.7). Uzyskamy to przyrównując do zera pochodne względem wszystkich zmiennych występujących w poniższym wyrażeniu:

$$\Omega_m = E_m - \lambda_m \left( \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}^m|^2 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{kq}} \varphi_{\mathbf{k}}^m \varphi_{\mathbf{q}}^{m*} - 1 \right).$$

Różniczkując względem  $\varphi_{\mathbf{k}}^{m*}$  dostajemy:

$$\begin{aligned} & 2\epsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^m - \frac{2J'_B}{N} \epsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}^m - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} \epsilon_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}^m \\ & - \frac{2}{N} \epsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}^m - \lambda_m \left( \varphi_{\mathbf{k}}^m - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}}^m \right) = 0. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Jeśli przemnożyć powyższe wyrażenie przez  $\varphi_{\mathbf{k}}^{m*}$  i wysumować po  $\mathbf{k}$ , to dostajemy, że  $\lambda_m = E_m$ . Wprowadzając nowy parametr  $\Delta_B = -\lambda_m - W$  oraz dzieląc równanie (4.9) przez  $2\epsilon_{\mathbf{k}} - \lambda_m$  i mnożąc obustronnie przez  $\epsilon_{\mathbf{k}}/N$ , po wysumowaniu po  $\mathbf{k}$  dostajemy następujące wyrażenie na  $\Delta_B$ :

$$J'_B = - \frac{\int_{-W/2}^{W/2} \frac{\rho(\omega) d\omega}{2\omega + W + \Delta_B}}{\int_{-W/2}^{W/2} \frac{\rho(\omega) \omega d\omega}{2\omega + W + \Delta_B}}, \quad (4.10)$$

gdzie założyliśmy, że energia pasmowa  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  zmienia się od  $-W/2$  do  $W/2$ , natomiast  $\rho(\omega)$  jest gęstością stanów zdefiniowaną wzorem:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.11)$$

W przypadku trójwymiarowym można ją doprowadzić do postaci (Dodatek D):

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S(\omega)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}|},$$

gdzie  $S(\omega)$  jest powierzchnią stałej energii daną równaniem  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \omega$  natomiast  $dS$  jest elementem tej powierzchni.

Parametr  $\Delta_B > 0$  jest energią wiązania pary elektronów, gdyż  $-W$  jest sumą najniższej energii dwóch elektronów w paśmie. Jeśli rozpatrzeć przeskok pomiędzy najbliższymi sąsiadami to energia (4.8) jest dana następującym wyrażeniem  $\epsilon_{\mathbf{k}} = -2(t_x \cos k_x + t_y \cos k_y + t_z \cos k_z)$ . Przyjmijmy, że jednostką energii jest  $|t_{i,i+\mathbf{a}_x}|$ , gdzie  $\mathbf{a}_x$  jest prymitywną translacją sieciową w kierunku  $x$ . Ponieważ dla przypadku dwuwymiarowego ( $t_x = t_y = 1$ ,  $t_z = 0$ ) gęstość stanów ma skończoną wartość na dnie pasma, więc z równania (4.10) można wywnioskować, że stan związany istnieje dla  $J'_B > 1/4$ . Oznacza to, że dla  $J'_B \leq 1/4$  nie będzie istniał stan związany a energia pary elektronów w stanie podstawowym będzie równa  $-W = -8$  (z dokładnością do  $(2\pi/N)^2$ ). Z kolei w stanie związanym wraz ze wzrostem  $J'_B$  energia wiązania  $\Delta_B$  będzie coraz większa. Zauważmy, że wartość  $J'_B = 2/W$ , w której pojawia się stan związany jest niezależna od postaci gęstości stanów, wystarczy tylko, żeby była ona skończona na dnie pasma. W przypadku trójwymiarowym sytuacja jest inna, gdyż gęstość stanów zachowuje się jak pierwiastek na dnie pasma. Weźmy na początek gęstość stanów dla  $t_z = 0.1$  oraz  $t_x = t_y = 1$ , ma ona przybliżoną postać:

$$\rho(\omega) = \begin{cases} I, & |\omega| < 0.2, \\ -C + D|\omega|^{1/3} - E\sqrt{|\omega|} + F|\omega| - G\omega^2 - H \ln |\omega|, & 0.2 \leq |\omega| < 3.8, \\ A_{t_z} \sqrt{(2+t_z)^2 - (\omega/2)^2} - B_{t_z} \sqrt{t_z^2 - (|\omega/2| - 2)^2}, & 2(2-t_z) \leq |\omega| \leq 2(2+t_z), \\ 0, & |\omega| > 2(2+t_z), \end{cases}$$

gdzie dla najważniejszego obszaru, czyli  $2(2-t_z) \leq |\omega| \leq 2(2+t_z)$  przybliżony wzór na gęstość stanów jest dobrze spełniony dla każdego  $t_z \in (0, 1]$  [49]. Parametry występujące w powyższej gęstości stanów są równe:  $A_{0.1} = 0.087760$ ,  $B_{0.1} = 0.157163$ ,  $C = 10.889739$ ,  $D = 26.625368$ ,  $E = 16.967288$ ,  $F = 1.407515$ ,  $G = 0.032467$ ,  $H = 1.784827$  oraz  $I = 0.255796$ . Po wstawieniu powyższej gęstości stanów do równania (4.10) otrzymujemy, że  $\Delta_B$  znika dla  $J'_B = 0.505129$ .

Zobaczmy teraz co się dzieje gdy mamy do czynienia z przypadkiem  $t_x = t_y = t_z = 1$ . Gęstość stanów jest wtedy dana przybliżonym wzorem [49]:

$$\rho(\omega) = \begin{cases} C_1, & |\omega| \leq 2, \\ A_1 \sqrt{9 - (\omega/2)^2} - B_1 \sqrt{1 - (|\omega/2| - 2)^2}, & 2 < |\omega| \leq 6, \\ 0, & |\omega| > 6, \end{cases} \quad (4.12)$$

gdzie  $A_1 = \frac{1429}{9000\pi} \approx 0.05054$ ,  $B_1 = \frac{1207}{6000\pi} \approx 0.064033$  oraz  $C_1 = 0.142098$ .

Otrzymujemy wartość krytyczną  $J'_B = 0.498858$  przy której znika  $\Delta_B$  wraz ze zmniejszaniem oddziaływania. Zatem jest ona w przybliżeniu równa wartości krytycznej  $J'_B$  dla wcześniejszego przypadku.

Analizując powyższe przypadki dwu- i trójwymiarowe można wywnioskować, że dla  $0 < J/U < 1/3$ , czyli  $J'_B > J'_C > J'_D$ , wraz ze zmniejszaniem  $U$ , przy ustalonym  $J/U$  najpierw pojawi się jako stan podstawowy stan związany ze spinem  $S = 1$  i pseudospinem  $L = 0$ , natomiast później zaczną się pojawiać kolejno stany wzbudzone ze spinem  $S = 0$  i pseudospinem  $L = 1$ , które będą także stanami związanymi, ale będą miały mniejsze energie wiązania, czyli  $\Delta_B > \Delta_C > \Delta_D$ .

Wyliczymy teraz prawdopodobieństwo tego, że jeśli jeden elektron znajduje się na węźle  $\mathbf{R}_i$ , to drugi będzie się znajdował na węźle  $\mathbf{R}_j$ . Jak łatwo zauważyć, jest ono równe  $|\varphi_{ij}|^2$ . Ze względu na translacyjną niezmienniczość można przyjąć  $\mathbf{R}_j = \mathbf{0}$ . Korzystając z równań (4.7) i (4.9) oraz z  $\varphi_{i\mathbf{0}}^m = (1 - \delta_{i\mathbf{0}}) 1/\sqrt{N} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$  otrzymujemy:

$$|\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2 = \frac{\left| \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1+J'_B \epsilon_{\mathbf{q}}}{2\epsilon_{\mathbf{q}}+W+\Delta_B} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i} \right|^2}{\int_{-W/2}^{W/2} \rho(\omega) \left( \frac{1+J'_B \omega}{2\omega+W+\Delta_B} \right)^2 d\omega}.$$

Dla  $\mathbf{R}_i = \mathbf{0}$  powyższe wyrażenie jest równe zero, gdyż licznik jest równy zero. Rozpatrzmy przypadek, gdy całka przeskoku jest różna od zera tylko dla najbliższych sąsiadów, czyli zachodzi równość:  $\epsilon_{\mathbf{k}} = -2(\cos k_x + \cos k_y + t_z \cos k_z)$ . Z powyższego równania wynika, że wraz ze wzrostem  $|\mathbf{R}_i| \neq 0$  prawdopodobieństwo  $|\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2$  maleje. Inny wniosek jest taki, że gdy  $\Delta_B \rightarrow 0^+$ , to licznik zmierza do nieskończoności, zatem dla  $\mathbf{R}_i \neq \mathbf{0}$   $|\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2$  zmierza do zera, co potwierdza, że zbliżamy się do stanu niezwiązanego, gdyż prawdopodobieństwo znalezienia elektronów w dużych odległościach od siebie staje się coraz większe a średnia odległość pomiędzy elektronami zdefiniowana przez:  $\sum_i |\mathbf{R}_i| |\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2$  wzrasta. Zauważmy, że dla stanów niezwiązanych, dla których  $S = L$ , odpowiednie prawdopodobieństwo zmierza do zera gdy  $N \rightarrow \infty$ .

Z drugiej strony, jeśli rozpatrzeć granicę  $\Delta_B \rightarrow +\infty$ , to z równania (4.10), otrzymujemy, że  $\Delta_B \sim J_B$ . Powoduje to, że  $|\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2$  jest różne od zera tylko dla  $\mathbf{R}_i$  należącego do najbliższy sąsiadów  $\mathbf{R}_j = \mathbf{0}$ . Zgodnie z warunkiem (4.7), dla trzech wymiarów, gdy  $t_z \leq 1$  prawdopodobieństwo  $|\varphi_{i\mathbf{0}}^m|^2$  w kierunkach  $x$  i  $y$  jest równe  $1/(4 + 2t_z^2)$  natomiast w kierunku  $z$  wynosi  $t_z^2/(4 + 2t_z^2)$ .

### 4.3. Energia swobodna w obrazie holonów i spinonów

Wyprowadzimy teraz przybliżoną energię swobodną dla układu elektronów opisywanego przez hamiltonian (4.4), stosując kwazicząstki spinony i holony przedstawione w podrozdziale 2.4. Zakładamy, że w przypadku dwuwymiarowym mamy do czynienia z siecią kwadratową, a w przypadku trójwymiarowym ze strukturą prostej sieci regularnej. Hamiltonian (4.4) działa w podprzestrzeni stanów, w których maksymalna liczba elektronów na węźle jest równa jeden. Zgodnie z (2.46) za operator  $a_{i\sigma}$  należy wstawić następujące wyrażenie:

$$a_{i\sigma} = b_i^\dagger f_{i\sigma}.$$

Więź (2.47) ma w naszym przypadku postać:

$$b_i^\dagger b_i + \sum_{l\sigma} f_{il\sigma}^\dagger f_{il\sigma} = 1. \quad (4.13)$$

Zgodnie z (2.48) w hamiltonianie  $\mathcal{H}$  wyraz z potencjałem chemicznym  $-\mu \sum_{i\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$  należy zastąpić przez  $-\mu \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ .

Wstawiając za operator  $a_{i\sigma}$  ( $a_{i\sigma}^\dagger$ ) do hamiltonianu (4.4) oraz zakładając, że całka przeskokowa, spełniająca równość  $t_{ij} = -t$ , jest różna od zera tylko dla najbliższych sąsiadów otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -t \sum_{\langle ij \rangle l\sigma} b_j^\dagger b_i f_{il\sigma}^\dagger f_{jl\sigma} - J_B \sum_{\langle ij \rangle m} B_{ijm}^\dagger B_{ijm} - J_C \sum_{\langle ij \rangle} C_{ij0}^\dagger C_{ij0} - \\ & - J_D \sum_{\langle ij \rangle m=\pm 1} C_{ijm}^\dagger C_{ijm} - \mu \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \sum_i \lambda_i \left( b_i^\dagger b_i + \sum_{l\sigma} f_{il\sigma}^\dagger f_{il\sigma} - 1 \right), \end{aligned} \quad (4.14)$$

gdzie znak  $\langle ij \rangle$  oznacza sumowanie po najbliższych sąsiadach węzłów  $i \neq j$ . Parametry opisujące oddziaływanie są następujące:

$$\begin{aligned} J_B &= \frac{2t^2}{U - 3J}, \\ J_C &= \frac{2t^2}{U - J}, \\ J_D &= \frac{2t^2}{U}. \end{aligned}$$

W powyższym hamiltonianie nie uwzględniliśmy trójwęzłowego oddziaływania. Można pokazać, że dla liczby elektronów  $n$  w przybliżeniu równej 1 wkład pochodzący od tego

oddziaływania jest mały. Mianowicie każdy z wyrazów oddziaływania powinien być przemnożony, pod sumą przez wyrażenie  $b_i b_j b_j^\dagger b_r^\dagger = (1 + b_j^\dagger b_j) b_i b_r^\dagger$ . Dla  $i \neq r$  wyrażenie to jest rzędu  $1 - n$  ( $b_i b_r^\dagger \approx 1 - n$  natomiast  $(1 + b_j^\dagger b_j) \approx 2 - n$ ). Natomiast dla  $i = r$  wyrażenie  $b_r b_j b_j^\dagger b_r^\dagger = (1 + b_j^\dagger b_j)(1 + b_r^\dagger b_r)$  dla małych  $1 - n$  jest rzędu jedności. Ostatni wyraz w powyższym hamiltonianie jest warunkiem na to, że na węźle może znajdować się co najwyżej jeden elektron. Dodatkowo operatory  $B_{ijm}^\dagger$  i  $C_{ijm}^\dagger$  w powyższym wzorze składają się tylko z operatorów  $f_{il\sigma}$  ( $f_{il\sigma}^\dagger$ ), które zostały umieszczone w tych samych miejscach co  $a_{il\sigma}$  ( $a_{il\sigma}^\dagger$ ) w operatorach występujących w hamiltonianie (4.4).

Dla hamiltonianu (4.14) zastosujemy przybliżenie średniego pola polegające na tym, że operator powiedzmy  $A$  zastępujemy wyrażeniem  $\langle A \rangle + (A - \langle A \rangle)$ . Wyrazy  $(A - \langle A \rangle)$  są fluktuacjami operatora  $A$  wokół jego średniej wartości  $\langle A \rangle$ . Zakładając, że są one małe w porównaniu z wartością średnią w hamiltonianie pomija się kwadratowe wyrazy opisujące te fluktuacje.

Wprowadźmy następujące parametry *RVB*:

$$\begin{aligned}\Delta_{ijm}^* &= -\sqrt{2}J_B \langle B_{ijm}^\dagger \rangle \text{ dla } m = \pm 1, \\ \Delta_{ij0}^* &= -J_B \langle B_{ij0}^\dagger \rangle, \\ \Delta_{ijm}^{\prime*} &= -\sqrt{2}J_D \langle C_{ijm}^\dagger \rangle \text{ dla } m = \pm 1, \\ \Delta_{ij0}^{\prime*} &= -J_C \langle C_{ij0}^\dagger \rangle,\end{aligned}$$

Parametry porządku dane powyższymi równaniami mają następujące własności:  $\Delta_{ijm} = \Delta_{jim}$  oraz  $\Delta_{ijm}^{\prime*} = \Delta_{jim}^{\prime*}$ . Wynikają one z odpowiedniej symetrii średniowanych operatorów:  $B_{ijm}^\dagger = B_{jim}^\dagger$  i  $C_{ijm}^\dagger = C_{jim}^\dagger$ . Oprócz parametrów *RVB* zastosowanie metody średniego pola do wyrazu z oddziaływaniem w hamiltonianie (4.14) wprowadzi także następujące średnie  $\langle f_{il\sigma}^\dagger f_{il'\sigma'} \rangle$  oraz  $\langle f_{il\sigma}^\dagger f_{jl'\sigma'} \rangle$ . Pierwsza średnia jest albo średnią operatora liczby spinonów na węźle albo średnią operatora obrotu spinu i/lub przeskoku na inny orbital pojedynczego spinonu na węźle. Jeśli otrzymamy liczbę cząstek, to przesunie to tylko potencjał chemiczny  $\mu$ , więc można nie rozpatrywać tego wkładu. Natomiast w tym drugim przypadku zakładamy, że średnia jest równa zeru. Odnośnie wyrażenia  $\langle f_{il\sigma}^\dagger f_{jl'\sigma'} \rangle$  zakładamy, że nie znika tylko dla  $l = l'$  i  $\sigma = \sigma'$  oraz, że jest liczbą rzeczywistą. Oznaczmy go przez  $\Delta_f = 4 \langle f_{il\sigma}^\dagger f_{jl\sigma} \rangle$ . Parametr  $\Delta_f$  pojawi się także w pierwszym wyrazie hamiltonianu (4.14) wraz z parametrem zdefiniowanym w następujący sposób:  $\Delta_b = \langle b_i^\dagger b_j \rangle$ , który także

jest liczbą rzeczywistą. Odnośnie mnożników Lagrange'a  $\lambda_i$  zakładamy, że nie zależą od węzła, czyli  $\lambda_i = \lambda$ . W przybliżonym w ten sposób hamiltonianie przejdziemy następnie od przestrzeni położenia do przestrzeni kwazipędu. Przejście pomiędzy tymi dwiema liczbami kwantowymi jest dane przez:

$$f_{jl\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}l\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j},$$

$$f_{\mathbf{k}l\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j f_{jl\sigma} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j},$$

gdzie  $\mathbf{k}$  jest kwazipędem należącym do pierwszej strefy Brillouina. Taka sama jest transformacja dla operatorów holonowych.

Odnośnie parametrów  $\Delta_{ijm}$  oraz  $\Delta'_{ijm}$  założymy, że zależą tylko od kierunku wektora  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ , a nie zależą od tego czy  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = \mathbf{a}_w$  czy też  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = -\mathbf{a}_w$  ( $\mathbf{a}_w$  jest prymitywną translacją sieciową w kierunku  $w = x, y, z$ ). Otrzymamy w hamiltonianie wyrazy typu  $\sum_{\langle ij \rangle} \Delta_{ijm}^* f_{i\theta} f_{j\eta} = \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}m}^* f_{\mathbf{k}\theta} f_{-\mathbf{k}\eta}$ , gdzie  $\theta$  i  $\eta$  są parami liczb kwantowych spinowych i orbitalnych zależnymi od  $m$ . Nowy parametr jest równy  $\Delta_{\mathbf{k}m}^* = \Delta_{xm}^* \cos k_x + \Delta_{ym}^* \cos k_y + \Delta_{zm}^* \cos k_z$ , gdzie  $\Delta_{wm}^* = 2\Delta_{i,i\pm\mathbf{a}_w m}^*$ . Podobnie otrzymamy dla wyrazów z  $\Delta'_{ijm}$ . Odejście od powyższego założenia wprowadzi między innymi do  $\Delta_{\mathbf{k}}$  także zależność od  $\sin k_w$ , my jednak zajmiemy się tym prostszym przypadkiem.

Otrzymujemy, że hamiltonian elektronowy jest sumą dwóch hamiltonianów, zawierających operatory spinonowe  $\mathcal{H}_f$  i holonowe  $\mathcal{H}_b$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_b + H_0,$$

gdzie  $H_0$  nie zawiera żadnych operatorów. Część hamiltonianu zawierająca holony jest następująca:

$$\mathcal{H}_b = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}},$$

gdzie  $\omega_{\mathbf{k}} = -t\Delta_f \gamma_{\mathbf{k}} + \lambda$  oraz  $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)$ . Z kolei część hamiltonianu zawierająca spinony ma postać:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_f = & \sum_{\mathbf{k}l\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}l\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \left( \Delta_{\mathbf{k}1}^* f_{\mathbf{k}\kappa\uparrow} f_{-\mathbf{k}\tau\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}-1}^* f_{\mathbf{k}\kappa\downarrow} f_{-\mathbf{k}\tau\downarrow} + \sum_{\sigma} \Delta_{\mathbf{k}0}^* f_{\mathbf{k}\kappa\sigma} f_{-\mathbf{k}\tau\bar{\sigma}} + h.c. \right) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}l} (\Delta_{\mathbf{k}0}^* f_{\mathbf{k}l\downarrow} f_{-\mathbf{k}l\uparrow} + h.c.) + \sum_{\mathbf{k}l} (\Delta_{\mathbf{k}m_l}^* f_{\mathbf{k}l\downarrow} f_{-\mathbf{k}l\uparrow} + h.c.), \end{aligned} \quad (4.15)$$

gdzie  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)\gamma_{\mathbf{k}} - \mu + \lambda$ ,  $J_0 = 3J_B/16 + J_C/16 + J_D/8$  oraz  $m_\tau = 1$  i  $m_\kappa = -1$ . Hamiltonian  $\mathcal{H}_f$  można przedstawić za pomocą odpowiedniej macierzy i wektorów. Wprowadźmy zatem następujące wektory:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^\dagger &= \left( f_{-\mathbf{k}\tau\uparrow}^\dagger, f_{-\mathbf{k}\tau\downarrow}^\dagger, f_{-\mathbf{k}\kappa\uparrow}^\dagger, f_{-\mathbf{k}\kappa\downarrow}^\dagger, f_{\mathbf{k}\tau\uparrow}, f_{\mathbf{k}\tau\downarrow}, f_{\mathbf{k}\kappa\uparrow}, f_{\mathbf{k}\kappa\downarrow} \right), \\ \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^\dagger &= \left( \alpha_{-\mathbf{k}1}^\dagger, \alpha_{-\mathbf{k}2}^\dagger, \alpha_{-\mathbf{k}3}^\dagger, \alpha_{-\mathbf{k}4}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}1}, \alpha_{\mathbf{k}2}, \alpha_{\mathbf{k}3}, \alpha_{\mathbf{k}4} \right).\end{aligned}$$

Transformacja Bogolubowa pomiędzy nimi jest dana następującą równością:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^\dagger = \mathbf{F}_{\mathbf{k}}^\dagger \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} & \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^* & \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

gdzie  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$  i  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  są macierzami  $4 \times 4$  oraz zakładamy dodatkowo, że powyższa macierz  $8 \times 8$  jest macierzą unitarną. Jest to transformacja kanoniczna gdyż nowe operatory spełniają fermionowe reguły antykomutacji:  $\{\alpha_{\mathbf{k}\phi}^\dagger, \alpha_{\mathbf{q}\phi'}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}\delta_{\phi\phi'}$  oraz  $\{\alpha_{\mathbf{k}\phi}, \alpha_{\mathbf{q}\phi'}\} = 0$ . Sprawia ona, że hamiltonian (4.15) będzie diagonalny w obrazie nowych operatorów  $\alpha$ . Ze względu na to, że parametry występujące w hamiltonianie (4.15) są symetryczne względem zmiany znaku kwazipędu zachodzi  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{-\mathbf{k}}$  oraz  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \mathbf{v}_{-\mathbf{k}}$ . Hamiltonian  $\mathcal{H}_f$  zapisany za pomocą wektorów  $\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^\dagger$  i  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^\dagger$  ma postać:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_f &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{H}_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{E}_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}} - 2N(\mu - \lambda),\end{aligned} \quad (4.17)$$

gdzie macierz  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$  jest dana następującym równaniem:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^\dagger & \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^T \\ \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^\dagger & \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^T \end{pmatrix} \mathbf{H}_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} & \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^* & \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

natomiast macierz  $\mathbf{H}_{\mathbf{k}}$  jest następująca:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta'_{\mathbf{k}1} & \Delta_{\mathbf{k}1} & \Delta_{\mathbf{k}+} \\ 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 & -\Delta'_{\mathbf{k}1} & 0 & \Delta_{\mathbf{k}-} & \Delta_{\mathbf{k}-1} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 & -\Delta_{\mathbf{k}1} & -\Delta_{\mathbf{k}-} & 0 & \Delta'_{\mathbf{k}-1} \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}+} & -\Delta_{\mathbf{k}-1} & -\Delta'_{\mathbf{k}-1} & 0 \\ 0 & -\Delta'_{\mathbf{k}1} & -\Delta_{\mathbf{k}1} & -\Delta_{\mathbf{k}+} & -\varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 & 0 \\ \Delta'_{\mathbf{k}1} & 0 & -\Delta_{\mathbf{k}-} & -\Delta_{\mathbf{k}-1} & 0 & -\varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 & 0 \\ \Delta_{\mathbf{k}1} & \Delta_{\mathbf{k}-} & 0 & -\Delta'_{\mathbf{k}-1} & 0 & 0 & -\varepsilon_{\mathbf{k}} & 0 \\ \Delta_{\mathbf{k}+} & \Delta_{\mathbf{k}-1} & \Delta'_{\mathbf{k}-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix},$$



gdzie  $\Delta_{\mathbf{k}+} = \Delta_{\mathbf{k}0} + \Delta'_{\mathbf{k}0}$ ,  $\Delta_{\mathbf{k}-} = \Delta_{\mathbf{k}0} - \Delta'_{\mathbf{k}0}$ .

Zauważmy, że transformacją (4.16) można zdiagonalizować macierz  $\mathbf{H}_{\mathbf{k}}$ , gdyż parametrów określających powyższą transformację jest 64, natomiast przy założeniu diagonalnej postaci  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$  z równania (4.18) wynika 20 równań a z warunku unitarności 40. Diagonalizując  $\mathbf{H}_{\mathbf{k}}$  dostajemy następujące wartości własne:

$$\begin{aligned}\lambda_{\mathbf{k}\phi} &= \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \vartheta_{\mathbf{k}} + (-1)^\phi \sqrt{\zeta_{\mathbf{k}}}}, \text{ dla } \phi = 1, 2, 3, 4, \\ \lambda'_{\mathbf{k}\phi} &= -\lambda_{\mathbf{k}\phi},\end{aligned}\tag{4.19}$$

gdzie

$$\begin{aligned}\vartheta_{\mathbf{k}} &= |\Delta_{\mathbf{k}0}|^2 + |\Delta'_{\mathbf{k}0}|^2 + \left( |\Delta_{\mathbf{k}1}|^2 + |\Delta_{\mathbf{k}-1}|^2 + |\Delta'_{\mathbf{k}1}|^2 + |\Delta'_{\mathbf{k}-1}|^2 \right) / 2, \\ \zeta_{\mathbf{k}} &= \vartheta_{\mathbf{k}}^2 - |\Delta'_{\mathbf{k}1}\Delta'_{\mathbf{k}-1} - \Delta_{\mathbf{k}1}\Delta_{\mathbf{k}-1} + \Delta_{\mathbf{k}0}^2 - \Delta_{\mathbf{k}0}'^2|^2.\end{aligned}\tag{4.20}$$

Z równości (4.18) można łatwo pokazać, że diagonalna macierz  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$  ma następującą postać:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \hat{\lambda}_{\mathbf{k}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\hat{\lambda}_{\mathbf{k}} \end{pmatrix},$$

gdzie:

$$\hat{\lambda}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \lambda_{\mathbf{k}1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\mathbf{k}2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\mathbf{k}3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{\mathbf{k}4} \end{pmatrix}.$$

Zatem hamiltonian (4.17) jest dany przez:

$$\mathcal{H}_f = \sum_{\mathbf{k}, \phi=1, \dots, 4} \lambda_{\mathbf{k}\phi} \alpha_{\mathbf{k}\phi}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\phi} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \phi=1, \dots, 4} \lambda_{\mathbf{k}\phi} - 2N(\mu - \lambda).$$

Ostatecznie hamiltonian (4.14) po zastosowanych przybliżeniach jest następującej postaci:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \phi=1, \dots, 4} \lambda_{\mathbf{k}\phi} \alpha_{\mathbf{k}\phi}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\phi} + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}, \phi=1, 2} \lambda_{\mathbf{k}\phi} + \\ &+ z_0 t \Delta_f \Delta_b N + z_0 J_0 \Delta_f^2 N + \frac{N}{4J_B} \sum_w (|\Delta_{w1}|^2 + |\Delta_{w-1}|^2 + 2|\Delta_{w0}|^2) + \\ &+ \frac{N}{2J_C} \sum_w |\Delta'_{w0}|^2 + \frac{N}{4J_D} \sum_{w, m=\pm 1} |\Delta'_{wm}|^2 + \lambda N - 2N\mu.\end{aligned}\tag{4.21}$$

gdzie  $z_0$  jest liczbą najbliższych sąsiadów. Oczywiście w dwóch wymiarach  $w = x, y$  oraz niema wyrazów z  $\cos k_z$ . Energia swobodna jest dana przez:

$$\begin{aligned}
F/N = & -\frac{2k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}, \phi=1,2} \ln(1 + e^{-\beta \lambda_{\mathbf{k}\phi}}) + \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \omega_{\mathbf{k}}}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \phi=1,2} \lambda_{\mathbf{k}\phi} + \\
& + z_0 t \Delta_f \Delta_b + z_0 J_0 \Delta_f^2 + \frac{1}{4J_B} \sum_w (|\Delta_{w1}|^2 + |\Delta_{w-1}|^2 + 2|\Delta_{w0}|^2) + \frac{1}{2J_C} \sum_w |\Delta'_{w0}|^2 + \\
& + \frac{1}{4J_D} \sum_{w,m=\pm 1} |\Delta'_{wm}|^2 + \lambda + \mu(n - 2), \tag{4.22}
\end{aligned}$$

gdzie  $n = N_e/N \leq 1$  oraz  $\beta = 1/k_B T$ . Różniczkując względem wszystkich parametrów występujących w energii swobodnej dostajemy równania, których rozwiązanie da pewien zbiór wartości rozpatrywanych parametrów. Fizyczne jest to rozwiązanie tych równań, które daje minimum globalne  $F$  względem parametrów porządku. W dalszej części rozprawy będziemy rozpatrywać tylko parowanie w stanach spinowych trypletowych, czyli będziemy zakładać, że zachodzi  $\Delta'_{wm} = 0$ .

#### 4.4. Przypadek dwuwymiarowy

Na początek rozpatrzmy przypadek dwuwymiarowy ( $z_0 = 4$ ). Ze względu na to, iż prawdziwym parametrem porządku dla fazy nadprzewodzącej jest  $\langle b_i b_j B_{ijm}^\dagger \rangle \approx \langle b_i b_j \rangle \langle B_{ijm}^\dagger \rangle$  [34], to stan nadprzewodzący odpowiada przypadkowi gdy oba parametry  $\langle b_i b_j \rangle$  i  $\langle B_{ijm}^\dagger \rangle$  są różne od zera. Zauważmy, że różnica pomiędzy parametrami  $\Delta_b = \langle b_i^\dagger b_j \rangle$  i  $\langle b_i b_j \rangle$  jest taka, że gdy przechodząc z operatorem  $b_j$  do przestrzeni kwazipędów w tym pierwszym przypadku otrzymujemy wyrażenie  $\Delta_b = \frac{1}{z_0 N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \rangle$ , natomiast w drugim  $\langle b_i b_j \rangle = \langle b_{\mathbf{k}=0} b_{\mathbf{k}=0} \rangle / N$ . Parametr  $\langle b_i b_j \rangle$  nie znika tylko wtedy gdy holony znajdują się w kondensacie, kiedy to zgodnie z Bogolubowem [11]  $b_{\mathbf{k}=0} / \sqrt{N}$  można przybliżyć liczbą równą  $\sqrt{n_0} = \sqrt{\langle b_{\mathbf{k}=0}^\dagger b_{\mathbf{k}=0} \rangle} / N$ , gdzie  $n_0$  jest liczbą holonów w kondensacie. Otrzymujemy wtedy, że  $\langle b_i b_j \rangle = n_0$ . Jak wiadomo kondensacja bozonów jest możliwa tylko w trzech wymiarach. Zatem w dwóch wymiarach, nie istnieje faza nadprzewodząca, gdyż nie występuje kondensacja holonów w temperaturach  $T > 0$ , czyli zachodzi  $\langle b_i \rangle = 0$ . Jedynie w stanie podstawowym  $\langle b_i b_j \rangle = \delta$ . Stan ten, przy niezerowej wartości parametru  $RVB$  w przypadku modelu  $t - J$  jest nazywany pseudoszczeliną (ang. pseudogap, spin-gap) lub stanem  $RVB$ . Gdy znika parametr  $RVB$ , natomiast  $\Delta_f$  ( $\Delta_b$ ) jest różne od zera stan taki nazywany jest jednorodnym stanem  $RVB$  (ang. uniform  $RVB$  state,  $uRVB$ ) [50].

Zrobimy teraz dalsze założenia. Mianowicie zakładamy, że spełniona jest następująca równość  $|\Delta_{xm}| = |\Delta_{ym}|$  dla wszystkich  $m = -1, 0, 1$ . Prowadzi to do następującej postaci parametrów *RVB*:

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathbf{k}1} &= \Delta_1 (e^{i\alpha_x} \cos k_x + e^{i\alpha_y} \cos k_y), \\ \Delta_{\mathbf{k}-1} &= \Delta_{-1} (e^{i\theta_x} \cos k_x + e^{i\theta_y} \cos k_y), \\ \Delta_{\mathbf{k}0} &= \Delta_0 (e^{i\phi_x} \cos k_x + e^{i\phi_y} \cos k_y).\end{aligned}$$

Co do  $\Delta_m$ , to można założyć, że są dodatnie.

Założymy dalej, że mamy do czynienia z parowaniem spinonów w stanie spinowym trypletowym takim, że  $\Delta_1^2 = \Delta_{-1}^2 = \Delta_0^2 = \frac{1}{2}\Delta^2$ . Dodatkowo rozpatrzmy tylko przypadek gdy energia wzbudzeń, dana przez (4.19) i (4.20) nie jest rozszczepiona, czyli  $\zeta_{\mathbf{k}} = 0$ . Ostatnie założenie prowadzi do dwóch warunków:

$$\begin{aligned}1) \quad &\phi_x - \phi_y = 0, \quad \alpha_x - \alpha_y = \theta_y - \theta_x = \alpha, \\ &\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2 \cos^2(\alpha/2) \cos k_x \cos k_y)}, \\ 2) \quad &\alpha_x - \alpha_y = \phi_x - \phi_y = \theta_x - \theta_y = \alpha, \\ &\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2 \cos \alpha \cos k_x \cos k_y)},\end{aligned}$$

Dodatkowo dla obu warunków zachodzi:  $\alpha_x + \theta_x - 2\phi_x = (2k+1)\pi$  i  $\alpha_y + \theta_y - 2\phi_y = (2k'+1)\pi$ , gdzie  $k$  i  $k'$  są liczbami całkowitymi. W analogii do modelu t-J [34] wybierzemy drugi przypadek do dalszego badania. Po uczynionych założeniach energia swobodna (4.22) sprowadza się do następującej postaci:

$$\begin{aligned}F/N &= -\frac{4k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(2 \cosh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)) + \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta\omega_{\mathbf{k}}}) + \\ &+ 4t\Delta_f\Delta_b + 4J_0\Delta_f^2 + \frac{\Delta^2}{J_B} - \lambda\delta - \mu_f(1 + \delta),\end{aligned}\tag{4.23}$$

gdzie  $\mu_f = \mu - \lambda$ . Zauważmy, że energia swobodna fazy izolatora, którego hamiltonian jest równy zero obliczona przy założeniu, że więz (4.13) jest spełniony dokładnie na każdym węźle jest równa:  $-k_B T(n \ln 4 + n \ln n + (1-n) \ln(1-n))$  i jak łatwo pokazać jest większa od energii swobodnej (4.23) gdy znikają parametry  $\Delta$ ,  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$ , która to przypomnijmy, że została wyliczona przy założeniu, że więz (4.13) jest spełniony globalnie, czyli przyjęliśmy wartość mnożnika Lagrange'a  $\lambda_i$  występującego w (4.14) jednakową dla wszystkich węzłów.

#### 4.4.1. Równania na minimum energii swobodnej

Jak wspominaliśmy wyżej, należy zróżniczkować energię swobodną daną przez (4.23) względem parametrów w niej występujących. W ten sposób otrzyma się układ równań. Pochodna względem potencjału chemicznego spinonów  $\mu_f$  daje:

$$n = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}\phi}} \tanh \left( \frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2} \right) \right). \quad (4.24)$$

Dostaliśmy liczbę elektronów. Pochodna względem mnożnika Lagrange'a  $\lambda$  prowadzi do równania:

$$1 - n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad (4.25)$$

wyrażenie to jest uśrednionym globalnym więzem na liczbę elektronów na węźle ograniczoną do jeden. W następnym kroku obliczymy pochodną względem  $\Delta_b$ :

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2), \quad (4.26)$$

Różniczkując z kolei względem  $\Delta_f$  dostajemy:

$$4\Delta_b = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1}. \quad (4.27)$$

Skorzystaliliśmy przy wyprowadzeniu powyższego wzoru z równania (4.26). Pochodne względem parametrów  $\Delta$  i  $\alpha$  prowadzą do odpowiednich równań:

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta \frac{2J_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\cos^2 k_x + \cos \alpha \cos k_x \cos k_y)}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh \left( \frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2} \right), \\ 0 &= \Delta \frac{\sin \alpha}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos k_x \cos k_y}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh \left( \frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Ponieważ  $k_w = 2\pi \frac{m_i}{N_w}$  ( $N = N_x N_y$ ), to robiąc w powyższych równaniach podstawienie:  $1/N \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} d\mathbf{k}$ , słuszne dla  $N \rightarrow \infty$ , otrzymujemy układ równań całkowych.

Parametrami, od których zależy stan układ są:  $J_D/t$ ,  $J/U$ ,  $\delta$  oraz  $k_B T/t$  i względem tych parametrów będziemy badać zachowanie się układu. Ponieważ interesuje nas mała wartość  $\delta = 1 - n$ , więc rozpatrzmy najpierw przypadek  $\delta = 0$ .

#### 4.4.2. Przypadek $\delta = 0$

Dla  $\delta = 0$  układ znajduje się w stanie izolatora, co wynika między innymi z metody bozonów pomocniczych [42], a także z przybliżenia Gutzwillera [43] zastosowanych do podwójnie zdegenerowanego modelu Hubbarda. W granicy silnych korelacji problem ten był badany przez wielu autorów np. [44]. My rozważymy go jako graniczny przypadek przedstawionej wyżej metody *RVB*. Ponieważ zachodzi  $\delta = 0$ , to w hamiltonianie (4.21) i w energii swobodnej (4.23) nie ma wyrazów pochodzących od holonów oraz zachodzi równość  $\Delta_b = 0$ . Inaczej mówiąc układ jest opisywany tylko przez dynamikę spinowo-orbitalną związaną ze spinonami, a transport ładunku, związany z holonami, nie jest możliwy ze względu na więz (4.13) [28]. Otrzymujemy, że równania na  $\mu$  i  $\lambda$  są takie same a energia swobodna zależy tylko od  $\mu_f$ . Mimo, że  $\Delta_b = 0$ , to  $\Delta_f$  w ogólności jest różne od zera. Wtedy w relacji dyspersji energii stanów jednocząstkowych występuje wyrażenie  $-2J_0\Delta_f\gamma_{\mathbf{k}} - \mu_f$ , które ma taką samą postać jak dla elektronów w paśmie jeśli  $\Delta_f \neq 0$ . Wyrażenie to jest związane z jedynym możliwym tutaj procesem, który pochodzi od równoczesnego przeskoku dwóch spinonów pomiędzy dwoma najbliższymi węzłami opisywanego przez oddziaływanie pomiędzy nimi. Stąd renormalizacja energii pasmowej przez  $2J_0\Delta_f$ , związana z korelacjami pomiędzy spinonami. Wynika stąd, że dla  $\Delta = 0$  w porównaniu z metalem niektóre własności mogą być takie same jak na przykład w dostatecznie niskich temperaturach liniowe ciepło właściwe. Należy tu zauważyć, że jednorodnego stanu *RVB* nie otrzymano w tej samej metodzie jakiej my użyliśmy zastosowanej do modelu  $t - J$  gdy  $\delta = 0$  [34].

W zależności od wartości  $\alpha$  można rozpatrywać różne stany układu. Mianowicie dla  $\alpha = 0$  stan nazywa się *s*, dla  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  stan nazywany jest *s + id*, dla  $\alpha = \pi$  stan się nazywa *d*, natomiast dla  $\alpha \neq 0, \frac{\pi}{2}, \pi$  stan jest stanem mieszanym stanów *s* i *d*. Oznaczenie *s + id* pochodzi stąd, że stanowi *s* odpowiada parametr porządku postaci:  $\cos k_x + \cos k_y$ , natomiast stanowi *d* odpowiada  $\cos k_x - \cos k_y$ , stąd kwadrat modułu parametru porządku w stanie *s + id* jest równy  $|(\cos k_x + \cos k_y)^2 + (\cos k_x - \cos k_y)^2| = 2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y)$ , czyli odpowiada to  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ .

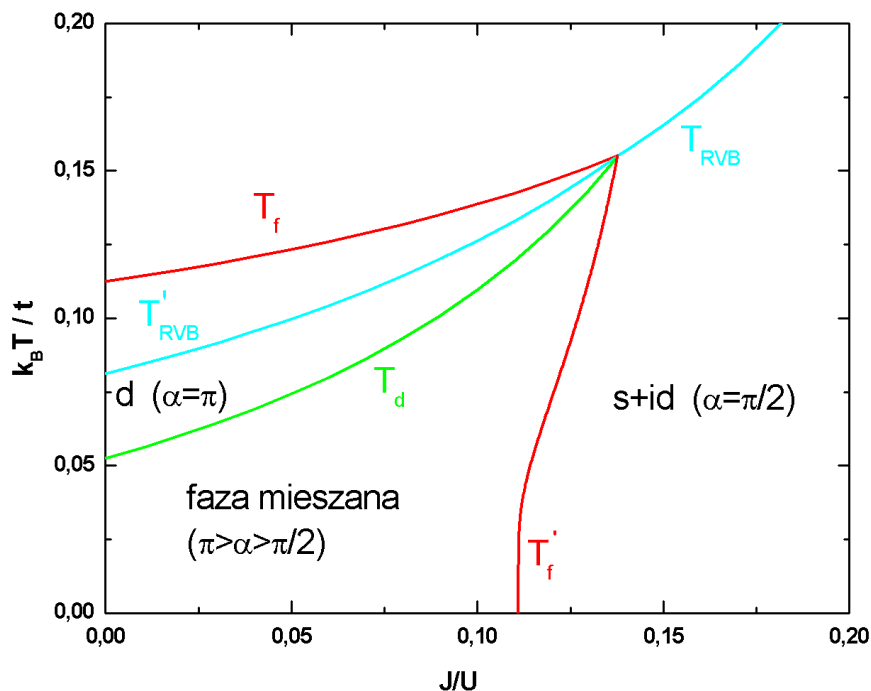
W rozpatrywanym przypadku energia swobodna (4.23) ma postać:

$$F/N = -\frac{4k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(2 \cosh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)) + 4J_0\Delta_f^2 + \frac{1}{J_B}\Delta^2 - \mu_f. \quad (4.29)$$

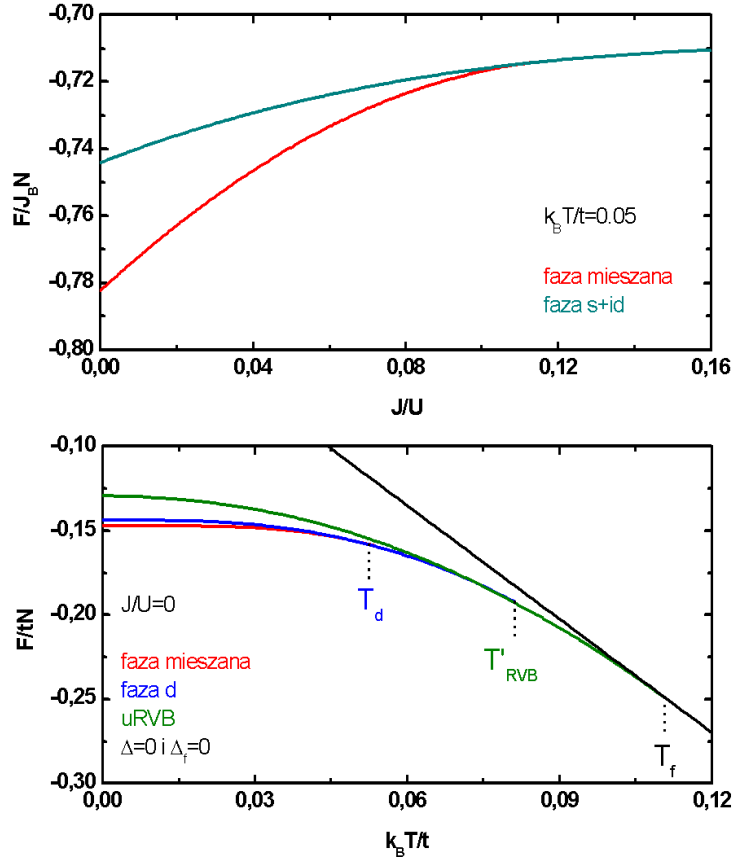
Mimo, że jest to prosty przypadek, to dostajemy bardzo zróżnicowany diagram fazowy, przedstawiony na rys. 4.1. Został on sporządzony dla  $J_D/t = 0.2$ . Wraz z obniżaniem

się temperatury w zależności od  $J/U$  albo pojawia się najpierw stan z niezerowym parametrem  $RVB$  podczas gdy parametr  $\Delta_f = 0$  (tą temperaturę oznaczyliśmy przez  $T_{RVB}$ ), albo sytuacja jest odwrotna i w tym przypadku pojawia się najpierw stan z niezerowym  $\Delta_f$  dla  $\Delta = 0$  (tą temperaturę oznaczyliśmy przez  $T_f$ ). Temperatury, w których występuje to przejście można wyliczyć ściśle i są one równe odpowiednio:  $k_B T_{RVB} = \frac{J_B}{2 \ln 3}$  i  $k_B T_f = 3J_0/2$  (Dodatek E). Punkt przecięcia tych temperatur jest równy  $J/U = 0.137678$ . Dla  $J/U$  mniejszych od tej wartości przy obniżaniu temperatury najpierw pojawia się  $T_f$ , natomiast dla  $J/U$  większych od 0.137678 pojawia się najpierw  $T_{RVB}$ . W drugim przypadku występuje przejście do układu w stanie  $s + id$  z  $\Delta_f = 0$ . Podczas gdy w tym pierwszym przypadku wraz z obniżaniem temperatury układ przechodzi w temperaturze  $T'_{RVB}$  do stanu o niezerowej wartości parametru  $RVB$  i jest to stan  $d$ . Obniżając dalej temperaturę w  $T_d$  mamy do czynienia z przejściem do stanu mieszanego. Dla  $0.110996 < J/U < 0.137678$  występuje dodatkowo przejście do stanu  $s + id$  w temperaturze  $T'_f$ .

W temperaturze  $T = 0$  wraz ze wzrostem  $J/U$  parametr  $\Delta_f$  maleje i dla  $J/U = 0.110996$  znika, a układ przechodzi ze stanu mieszanego do  $s + id$ . Stąd ostatnia nierówność, w której wartości graniczne  $J/U$  nie zależą od  $J_D/t$ . Przy ustalonym  $J/U$  od  $J_D/t$  zależą wprost



Rys. 4.1. Diagram fazowy dla  $\delta=0$  oraz  $J_D/t=0.2$ .

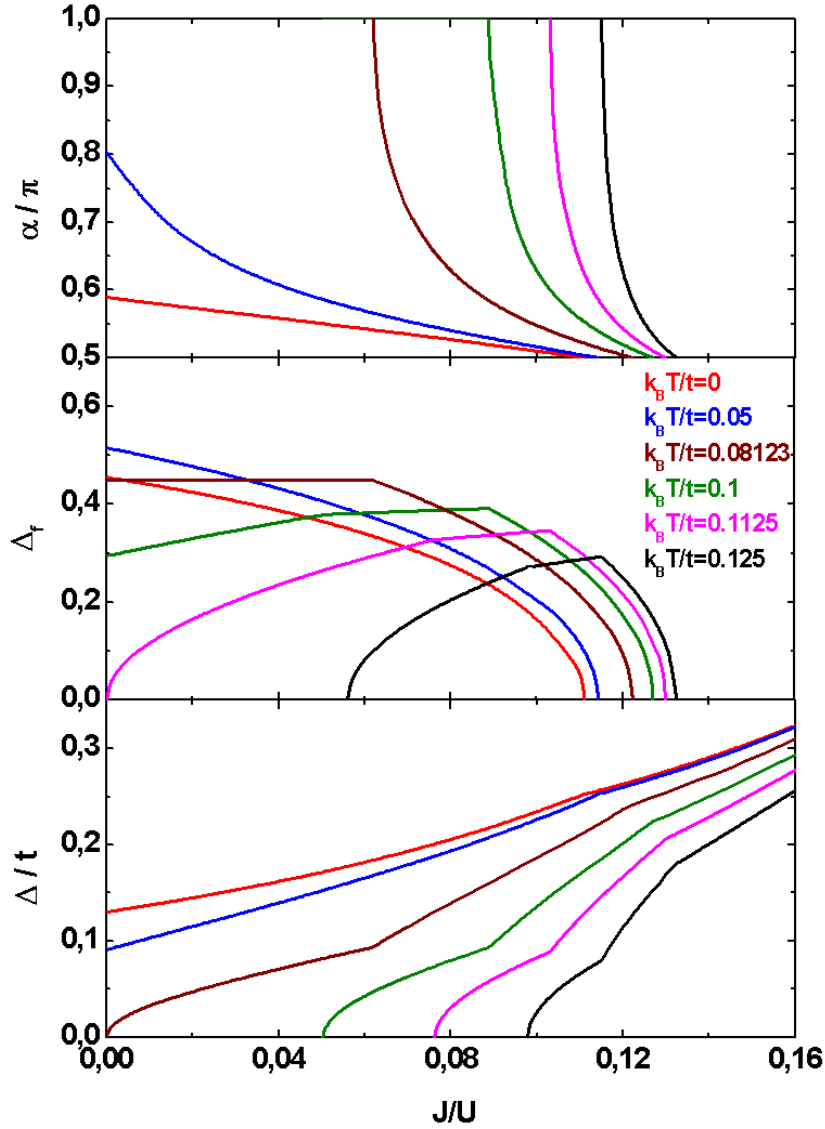


Rys. 4.2. Energia swobodna w funkcji temperatury  $k_B T/t$  i  $J/U$  dla  $J_D/t=0.2$  oraz  $\delta=0$ .

proporcjonalnie temperatury krytyczne oraz parametry  $\Delta/t$  i  $\mu_f/t$ , zgodnie ze wzorem  $X = X(J_D/t = 1) J_D/t$ , gdzie  $X$  jest równe  $T$ ,  $\Delta$  i  $\mu_f$ , przy czym  $T(J_D/t = 1)$  oznacza temperaturę w przypadku gdy  $J_D/t = 1$ . Przeskalowanie temperatury spowodowane zmianą  $J_D/t$  zgodnie z powyższym wzorem, nie zmienia natomiast wartości parametrów  $\Delta_f$  i  $\alpha$ . Wzory na widoczne na tym diagramie fazowym temperatury przejść fazowych zostały wprowadzone w Dodatku E.

Wszystkie przejścia fazowe pomiędzy stanami układu przedstawionymi na diagramie fazowym (rys. 4.1) są ciągłe. Na rys. 4.2 zostało to przedstawione poprzez zależność energii swobodnej  $F/J_B N$  od  $J/U$  przy  $k_B T/t = 0.05$  oraz zależność  $F/tN$  od  $k_B T/t$  przy  $J/U = 0$ . Energia swobodna dla fazy  $\Delta = \Delta_f = 0$  jest tutaj równa  $-k_B T \ln(256/27)$ .

Analizując diagram fazowy można zauważyć obszar pomiędzy temperaturami  $T'_{RVB}$  oraz  $T_f$  w którym relacja dyspersji energii jest taka sama jak dla elektronów poruszających się



Rys. 4.3. Zależności parametrów porządku od  $J/U$  w ustalonej temperaturze dla  $\delta=0$  oraz  $J_D/t=0.2$ .

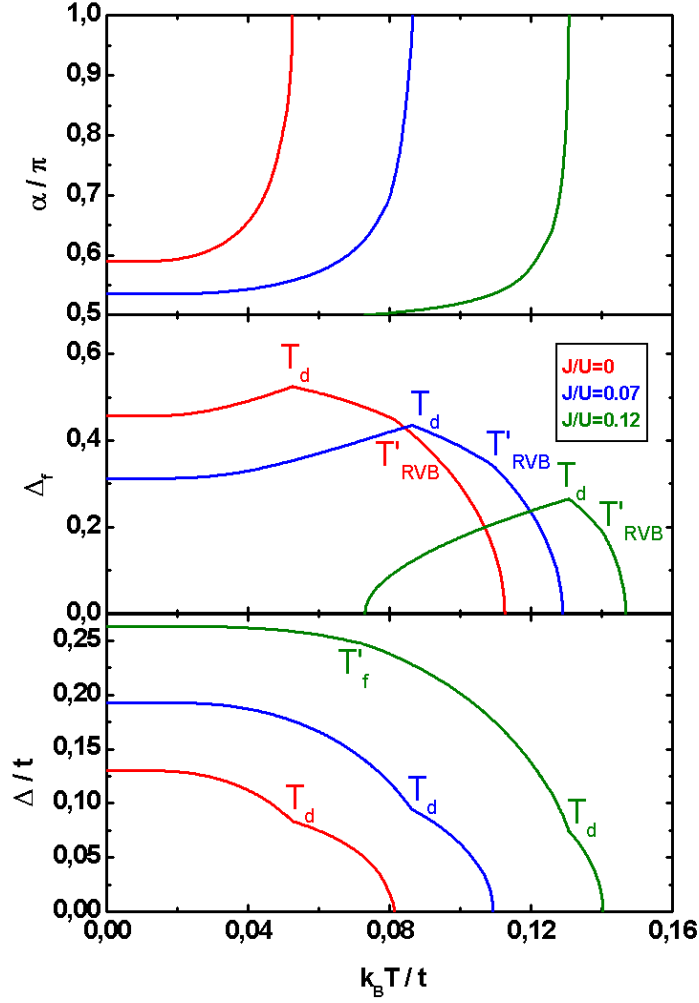
w paśmie zwężonym o czynnik  $2J_0\Delta_f$ . Jak pisaliśmy wyżej, nie jest to związane bezpośrednio z jednocząstkowym przeskokiem spinonów, który nie ma miejsca dla  $\delta = 0$ . Stan ten jest związany z dwucząstkowym przeskokiem zawartym w wyrażeniach na oddziaływanie. A dokładniej mówiąc z oddziaływaniami  $J_C$  i  $J_D$ . Gdyby ich nie było, nie byłoby także temperatury  $T_f$ , gdyż w zakresie  $0 \leq J/U < 1/3$  otrzymalibyśmy  $T_{RVB} = \frac{J_B}{2\ln 3} \approx 0.5J_B > T_f = \frac{9}{32}J_B \approx 0.3J_B$ . Z drugiej strony wpływ tych dwóch oddziaływań maleje gdy  $J/U$  zmierza do  $1/3$ , gdyż  $J_B \rightarrow \infty$  natomiast  $J_C$  i  $J_D$  zmierzają do skończonej wartości. Jeśli się przyjrzeć rys. 4.1 albo rys. 4.3 to widać, że dla wartości  $J/U \lesssim 1/3$  parametr  $\Delta_f$  jest już dawno



zerowy, a faza w jakiej znajduje się układ jest typu  $s + id$ . Inaczej mówiąc usunięcie  $J_C$  i  $J_D$  spowoduje przesunięcie się obszaru z fazą  $s + id$  na lewo od  $T'_f$  i wypełnienie nim całego diagramu fazowego. Widać to najlepiej, jeśli zrobi się dokładniejszą analizę wprowadzając nowy parametr oddziaływania  $3J_B/16 + x(J_C/16 + J_D/8)$  zamiast  $J_0$ . Nowa zmienna  $x$  należy do przedziału od zera do jedności. Dla  $x = 1$  otrzymujemy  $J_0$  natomiast dla  $x = 0$  otrzymujemy wyżej omawiany przypadek. Z obliczeń wynika, że zmniejszanie  $x$  powoduje przesuwanie się  $T'_f$  na lewo, bez istotnej zmiany kształtu tej krzywej. Wartość krytyczną  $x_{kr}$ , w której znika całkowicie  $T'_f$  można wyliczyć z przyrównania temperatur  $T_{RVB}$  i  $T_f$  w  $J/U = 0$ . Otrzymujemy wtedy  $x_{kr} = \frac{16}{9 \ln 3} - 1 \approx 0.62$ . Wynika stąd, że zmniejszenie wpływu oddziaływania  $J_C$  i  $J_D$  na dynamikę układu już o około połowę powoduje zniknięcie parametru  $\Delta_f$  opisującego ruch spinonów. Można to zrozumieć w następujący sposób. Wzrost  $J_B$  przy ustalonym  $J_0$  powoduje wzrost energii wiązania pary spinonów w stosunku do ich energii kinetycznej, zatem powoduje silniejsze wiązanie się pary. Najłatwiej to można zauważyć w prostym przypadku pojedynczej pary, jaki przedstawiliśmy w podrozdziale 4.2. Podobny efekt wywołuje zmniejszanie  $J_0$  przy ustalonym  $J_B$ . Spowoduje to, że w pewnym momencie zniknie parametr  $\Delta_f$ , gdyż para będzie tak silnie związana, iż nie będzie możliwy efektywny przeskok pojedynczego spinonu. A zatem obecność oddziaływań  $J_C$  i  $J_D$  w odpowiednim stosunku do  $J_B$  wynikającym z rachunku zaburzeń sprawia, że mamy tak skomplikowany diagram fazowy, a przede wszystkim, że parametr  $\Delta_f$  jest różny od zera poniżej  $T_f$  i na lewo od  $T'_f$ . Warto jeszcze zauważyć, że postaci tych oddziaływań są takie, iż otrzymujemy diagram fazowy dla rozsądnych wartości  $J/U$ , to znaczy dla  $J/U < 0.2$ .

Zależność parametrów porządku od  $J/U$  w ustalonej temperaturze nie jest monotoniczna tylko dla  $\Delta_f$  jak to widać na rys. 4.3. O ile  $\alpha$  maleje a  $\Delta$  rośnie z  $J/U$  o tyle parametr  $\Delta_f$  rośnie gdy zbliżamy się do przejścia do stanu mieszanego a maleje gdy układ znajduje się w stanie mieszanym aż do zniknięcia tego parametru i przejścia układu do stanu  $s + id$ . Wzrost parametru  $RVB$  wraz ze wzrostem  $J/U$  jest związany ze wzrostem oddziaływania  $J_B$  spinonów, co powoduje silniejsze wiązanie się par spinonów. Dla pewnego przedziału temperatur wzrost  $J/U$  powoduje nawet pojawienie się fazy  $RVB$ .

Rys. 4.4 przedstawia zależność parametrów porządku od temperatury przy ustalonym  $J/U$ . Widać na nim, że w fazie mieszanej  $\Delta_f$  rośnie by maleć po przejściu do stanu  $d$  i dalej do zniknięcia parametru  $RVB$  aż do  $\Delta_f = 0$ , kiedy to spinony lokalizują się. Jak się należało spodziewać parametr  $\Delta$  maleje ze wzrostem temperatury, co jest związane ze wzrostem ter-



Rys. 4.4. Zależności parametrów porządku od temperatury dla  $\delta=0$  oraz  $J_D/t=0.2$ .

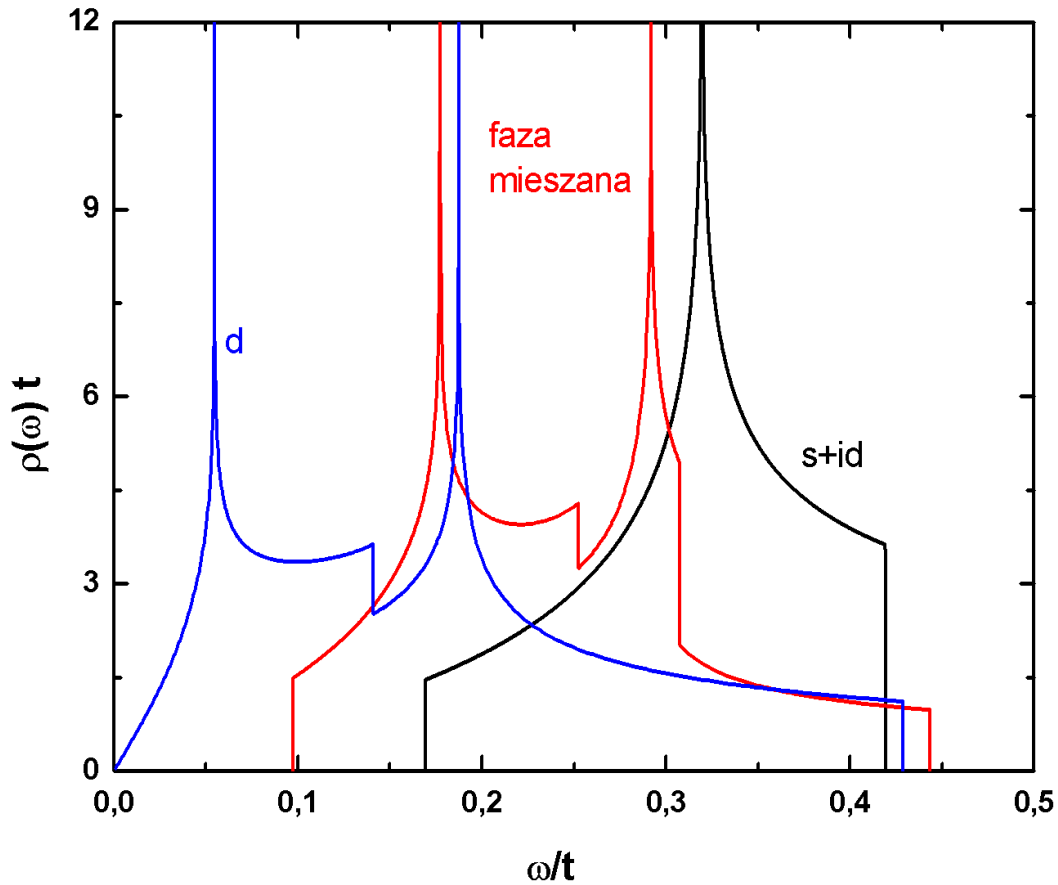
micznych wzbudzeń polegających na rozrywaniu par spinonów. Na rys. 4.3 i rys. 4.4 widać, że w każdym ze stanów układu ograniczonych temperaturami krytycznymi  $T_f$ ,  $T'_{RVB}$ ,  $T_d$ ,  $T'_f$  oraz  $T_{RVB}$  występuje różne zachowywanie się parametrów porządku, które powoduje powstawanie osobliwości, punktów nieanalitycznych w miejscach przejścia pomiędzy stanami. Różnorodność zachowania się układu w stanach  $s + id$ , mieszanej fazy jak i  $d$  widać na rys. 4.5 przedstawiającym gęstości stanów dla tych trzech przypadków. Gęstość stanów dana przez (4.11) w przypadku dwuwymiarowym ma postać (Dodatek D):

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{K(\omega)} \frac{dl}{|\nabla_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}}|}, \quad (4.30)$$

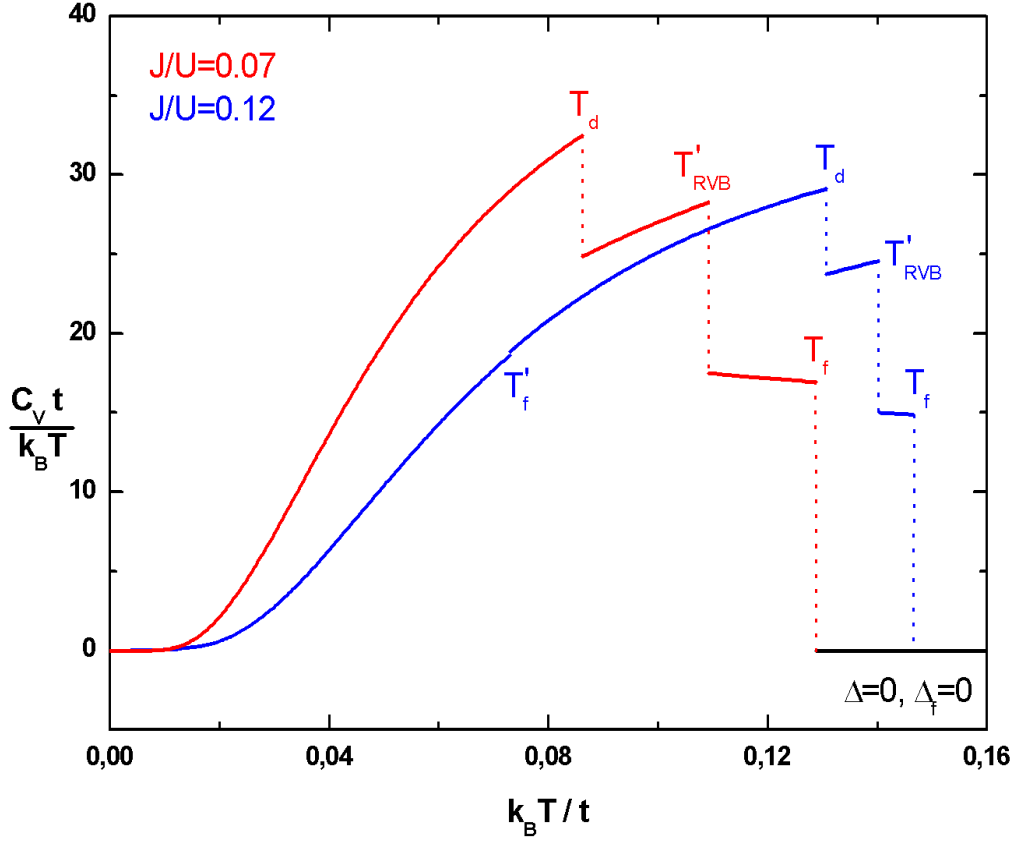
gdzie  $K(\omega)$  jest krzywą stałej energii  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$ ,  $dl$  elementem długości tej krzywej, natomiast

$\nabla_{\mathbf{k}}$  jest gradientem względem  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ . Dla wartości  $\omega$  takich, że znika  $|\nabla_{\mathbf{k}}\lambda_{\mathbf{k}}|$  pojawiają się nieanalityczne punkty w gęstości stanów zwane osobliwościami Van Hove'a [48].

W przypadku stanu  $s + id$ , który występuje dla  $J/U = 0.15$ ,  $k_B T/t = 0.1$  oraz  $J_D/t = 0.2$  widać przerwę w energii wzbudzeń. Dodatkowo oprócz granicznych punktów nieanalitycznych występuje także rozbieżna logarytmicznie osobliwość Van Hove'a. Przejście układu do stanu mieszanego ( $J/U = 0.07$ ,  $k_B T/t = 0.05$  i  $J_D/t = 0.2$ ) zmniejsza przerwę. Dodatkowo pojawiają się inne osobliwości Van Hove'a, w tym dwie logarytmicznie rozbieżne. W stanie  $d$  ( $J/U = 0.03$ ,  $k_B T/t = 0.08$  i  $J_D/t = 0.2$ ) znika przerwa w energii wzbudzeń. W porównaniu ze stanem mieszanym to liczba osobliwości Van Hove'a zmniejsza się o jeden. Tak jak we wcześniejszym przypadku występują tutaj dwie rozbieżności logarytmiczne. Można pokazać, że tylko w stanie  $d$  istnieje znikająca energia wzbudzeń. Mianowicie przyrównując do zera  $\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{(2J_0\Delta_f\gamma_{\mathbf{k}} + \mu_f)^2 + \Delta^2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2\cos\alpha\cos k_x\cos k_y)}$  dostajemy dwa rów-



Rys. 4.5. Gęstości stanów przy  $\delta=0$  dla faz:  $s+id$  ( $J/U=0.15$ ,  $k_B T/t=0.1$  i  $J_D/t=0.2$ ),  $d$  ( $J/U=0.03$ ,  $k_B T/t=0.08$  i  $J_D/t=0.2$ ) oraz *fazy mieszanej* ( $J/U=0.07$ ,  $k_B T/t=0.05$  i  $J_D/t=0.2$ ).



Rys. 4.6. Ciepło właściwe  $C_V t / k_B T$  w funkcji temperatury  $k_B T / t$  dla  $J/U=0.07$  oraz  $J/U=0.12$  przy  $J_D/t=0.2$  oraz  $\delta=0$ .

niania na  $\cos k_x$  i  $\cos k_y$ :  $\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2 \cos \alpha \cos k_x \cos k_y = 0$  oraz  $2J_0 \Delta_f \gamma_{\mathbf{k}} + \mu_f = 0$ . Okazuje się, że rozwiązanie istnieje tylko wtedy gdy  $\alpha = \pi$  oraz  $\frac{|\mu_f|}{8J_0 \Delta_f} \leq 1$ . Dla małych energii wzbudzeń  $\omega$  gęstość stanów w fazie  $d$  jest liniowa (Dodatek D). Z drugiej strony, jeśli nie jest spełniona nierówność, to mimo, że jesteśmy w fazie  $d$  będzie istniała przerwa w energii wzbudzeń. Występuje to między innymi dla przypadku  $J/U = 0.12$  przedstawionym na rys. 4.4, gdzie wraz ze wzrostem temperatury minimalna wartość energii wzbudzeń zmierza do zera w  $T_d$ , by w pobliżu  $k_B T / t = 0.138$  pojawić się na nowo. Obliczenia odnośnie gęstości stanów zostały przedstawione w Dodatku D.

Wyliczymy teraz ciepło właściwe  $C_V$ . Z postaci gęstości stanów widocznych na rys. 4.5 widać, że zachowanie się  $C_V$  będzie różne w zależności od stanu w jakim układ się będzie znajdował. Wprowadzając oznaczenie  $f = F/N$  otrzymujemy w ogólności:

$$-\frac{C_V}{k_B T} = \frac{\partial^2 f}{\partial (k_B T)^2} = f''_{k_B T k_B T} + f''_{\Delta_f k_B T} \Delta'_f + f''_{\mu_f k_B T} \mu'_f + f''_{\Delta k_B T} \Delta' + f''_{\alpha k_B T} \alpha',$$

gdzie zdefiniowaliśmy  $C_V$  jako wielkość bezwymiarową. Skorzystaliśmy tutaj z warunków na ekstremum funkcji  $f$ :  $\partial f/\partial\Delta_f = 0$ ,  $\partial f/\partial\mu_f = 0$ ,  $\partial f/\partial\Delta = 0$  oraz  $\partial f/\partial\alpha = 0$ , a także z tego, że pochodna temperaturowa każdego z tych warunków po wszystkich zmiennych w nich zawartych też jest równa zero. Pochodne temperaturowe po parametrach porządku można obliczyć znając wartości tych parametrów w danej temperaturze, wynika to z twierdzenia o pochodnej funkcji uwikłanej. Odpowiednie wzory zostały wyprowadzone w Dodatku F.

Rys. 4.6 przedstawia zależność ciepła właściwego  $C_V$  podzielonego przez temperaturę  $k_B T/t$  od temperatury. Widać, że dla niskich temperatur ciepło właściwe zachowuje się jak  $e^{-\Delta_{eff}\beta}$ , gdzie  $\Delta_{eff}$  jest parametrem, który można wyliczyć lub otrzymać z dopasowania do odpowiedniej krzywej. Obecność tego parametru oznacza, że istnieje przerwa w energii wzbudzeń. I rzeczywiście, wspomnieliśmy powyżej, że jeśli się przyjrzeć rys. 4.5 to widać, że w stanie  $s + id$  oraz w fazie mieszanej jest obecna przerwa.

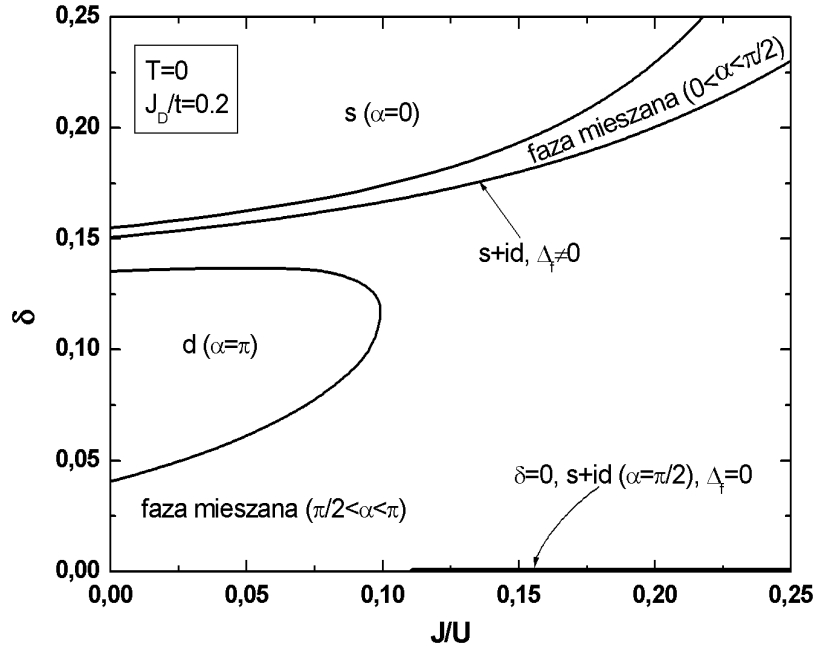
Przejściom pomiędzy różnymi stanami towarzyszą skoki w ciepłe właściwym. Można się było tego spodziewać obserwując zachowanie się parametrów porządku w funkcji temperatury widoczne na rys. 4.4. Mianowicie, mimo że ciągle są wartości parametrów, to pochodne z tych parametrów już nie są ciągłe.

#### 4.4.3. Przypadek $\delta > 0$

Zbadamy teraz przypadek gdy układ już nie znajduje się w fazie izolatora ze względu na niezerową ilość dziur, czyli gdy  $\delta > 0$ . Dzięki temu obok, opisanego wyżej zjawiska propagacji spinonów, które występowało dla  $\delta = 0$  i występuje także w tym przypadku gdy  $\Delta_f \neq 0$ , w pewnych warunkach będzie występował zwykły ruch spinonów, czy też holonów, pochodzący od wyrazu kinetycznego występującego w hamiltonianie (4.14), opisującego przeskok spinonu (holonu) pomiędzy sąsiednimi węzłami. Najpierw rozpatrzmy graniczny przypadek, gdy temperatura  $T = 0$ . Jak wiadomo w dwóch wymiarach nie jest możliwa kondensacja bozonów ze względu na to, iż gęstość stanów nie znika dla  $\mathbf{k} = 0$ . Ponadto w temperaturze zera stopni wszystkie holony znajdują się w stanie  $\mathbf{k} = 0$ . Wtedy z równania (4.25) dostajemy:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1} = \begin{cases} 0 & \text{dla } \mathbf{k} \neq 0, \\ \delta N & \text{dla } \mathbf{k} = 0. \end{cases}$$

Oznacza to, że  $\Delta_b \rightarrow \delta$ , co wynika z równania (4.27). Dodatkowo z powyższego równania można wywnioskować, że potencjał chemiczny bozonów  $\lambda$  w niskich temperaturach zmierza



Rys. 4.7. Diagram fazowy dla  $T=0$  oraz  $J_D/t=0.2$ .

do  $4t\Delta_f + k_B T_\Delta + k_B T \ln\left(1 + \frac{1}{\delta N}\right)$ , gdzie  $k_B T_\Delta$  zachowuje się w ten sposób, że  $T_\Delta/T$  zmierza do zera gdy  $T$  zmierza do zera. Gdy temperatura zmierza do zera energia swobodna  $F$  zmierza do energii stanu podstawowego równo energii wewnętrznej  $U$  w  $T = 0$ :

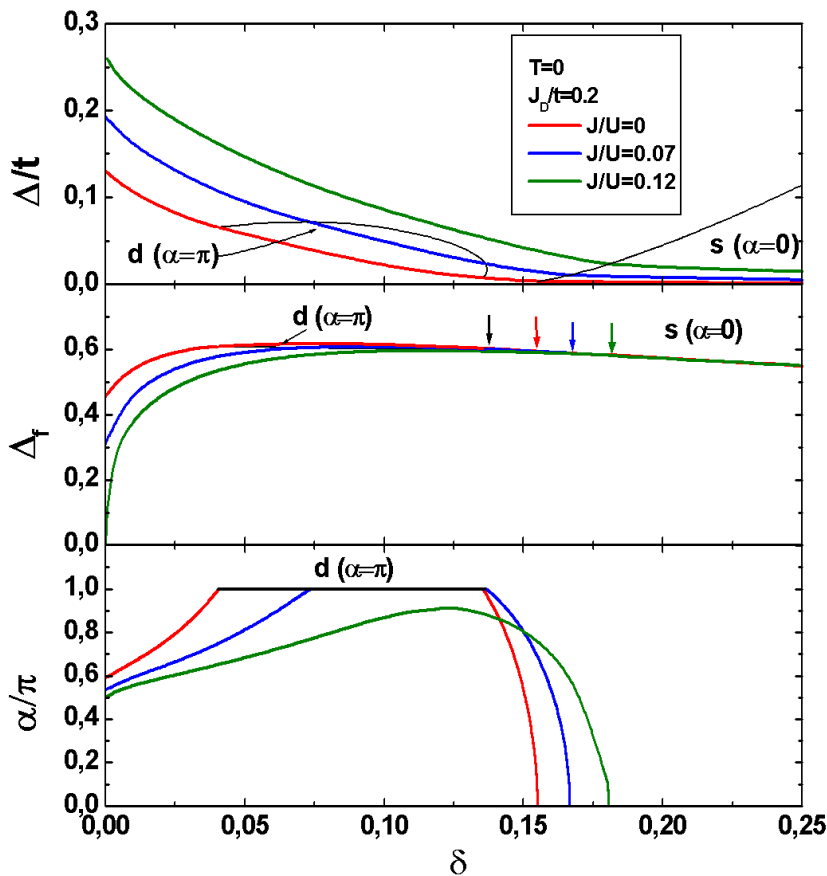
$$U/N = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} + \frac{\Delta^2}{J_B} + 4J_0\Delta_f^2 - \mu_f(1 + \delta),$$

gdzie zostawiliśmy  $\mu_f$  gdyż dzięki temu dla  $\delta \rightarrow 0$  otrzymamy w prosty sposób zgodność z granicznym przypadkiem gdy  $T \rightarrow 0$  dla energii swobodnej (4.29), odpowiadającej przypadkowi  $\delta = 0$ . Oczywiście wartości  $U/N$  oraz parametrów porządku w minimum nie zmieniają się, jeśli podstawić  $\mu_f = \mu - 4t\Delta_f$  i zminimalizować otrzymaną w ten sposób energię wewnętrzną względem parametrów porządku.

Otrzymujemy diagram fazowy, na którym możliwe są wszystkie fazy:  $d$ ,  $s + id$ ,  $s$  i mieszana. Przedstawia go rys. 4.7. Dodatkowo należy powiedzieć, że przejścia pomiędzy fazami są ciągłe. Faza  $s$  istnieje w obszarze dosyć dużych wartości  $\delta$ , więc w tym obszarze może wyglądać trochę inaczej granica faz  $s$  i mieszanej. Widać, że jeśli zwiększać liczbę dziur  $\delta$  dla  $J/U > 0.11$ , to układ wychodząc ze stanu  $s + id$  dla  $\delta = 0$  ( $\Delta_f = \Delta_b = 0$ ), dla wartości  $\delta > 0.15$  powraca do tego stanu, ale wartość parametru  $\Delta_f$  już nie jest zerowa. Zmniejszanie wartości  $J/U$  powoduje zbliżanie się do granicy fazy  $d$ . Przejawia się to

wzrostem wartości parametru  $\alpha$  wraz ze wzrostem  $\delta$ , przy zbliżaniu się do fazy  $d$  od dołu. Po wyjściu z fazy  $d$  wraz ze wzrostem  $\delta$  parametr  $\alpha$  zaczyna maleć zmierzając do fazy  $s$ . Parametr  $RVB$   $\Delta$  maleje wraz ze wzrostem liczby dziur niezależnie od tego w jakiej fazie się znajduje układ. Jest to związane ze zmniejszaniem się liczby par spinonów. Natomiast zachowanie się parametru  $\Delta_f$  jest trochę podobne do  $\alpha$ . Parametr ten najpierw rośnie, aby w fazie  $d$  lub w jej pobliżu ( $J/U = 0.12$ ) zacząć maleć. Wartości tego parametru w fazie  $s$  są bardzo zbliżone do siebie. Wszystkie opisane wyżej zachowania się parametrów przedstawia rys. 4.8. Na rysunku tym przedstawiono także obszary występowania faz  $d$  i  $s$  dla różnych wartości  $J/U$ .

Jeśli badać zachowanie się parametrów porządku w  $T = 0$  dla małych  $\delta$ , na przykład  $\delta = 0.0001$  w funkcji  $J/U$  to jest ono podobne do tego jakie jest przedstawione na rys. 4.3 dla  $\delta = 0$ . Parametr  $\Delta/t$  zachowuje się prawie tak samo. Podobnie  $\alpha$  oraz  $\Delta_f$ , z tą różnicą,



Rys. 4.8. Zależności parametrów  $\Delta/t$ ,  $\Delta_f$  i  $\alpha/\pi$  od liczby dziur  $\delta$  dla  $T=0$  i  $J_D/t=0.2$ . Strzałka czarna oznacza granicę fazy  $d$ , kolorowe natomiast przejścia do fazy  $s$  dla różnych  $J/U$ .

że w pobliżu przejścia do fazy  $s+id$  w  $\delta = 0$ , w przypadku  $\delta = 0.0001$  zmienia się znak drugiej pochodnej  $\Delta_f$  po  $J/U$  i parametr ten zmierza asymptotycznie do zera. Natomiast liniowe zachowanie się  $\alpha$ , które występuje w obu przypadkach, w pobliżu powyższego punktu przechodzi w asymptotyczne zmierzanie do  $\pi/2$ , przy czym wartość tego parametru począwszy od tej zmiany liniowego zachowania jest bardzo zbliżona do jego wartości granicznej.

Przejdziemy teraz do opisu układu w temperaturach większych od zera. Z równania (4.27) wynika, że parametry  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  znikają jednocześnie. Dalej można pokazać, że  $|\Delta_b| \leq \delta$ . Mianowicie z równań (4.25) i (4.27) dostajemy:

$$\Delta_b - \delta = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{4} \gamma_{\mathbf{k}} - 1 \right) \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \leq 0,$$

co wynika z tego, że  $(\frac{1}{4} \gamma_{\mathbf{k}} - 1) \leq 0$ . Podobnie można pokazać, że  $\Delta_b + \delta \geq 0$ . Z równań (4.24) i (4.26) natomiast wynika, że  $|\Delta_f| < n$ . Można także łatwo udowodnić, że znaki parametrów  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  zawsze są takie same. Z równania (4.27) dostajemy:

$$\begin{aligned} 4\Delta_b &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1} = \int_{-4}^4 \omega \rho(\omega) \frac{d\omega}{e^{\beta(-t\Delta_f \omega + \lambda)} - 1} = \\ &= \int_0^4 \omega \rho(\omega) \left( \frac{1}{e^{\beta(-t\Delta_f \omega + \lambda)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta(t\Delta_f \omega + \lambda)} - 1} \right) d\omega, \end{aligned}$$

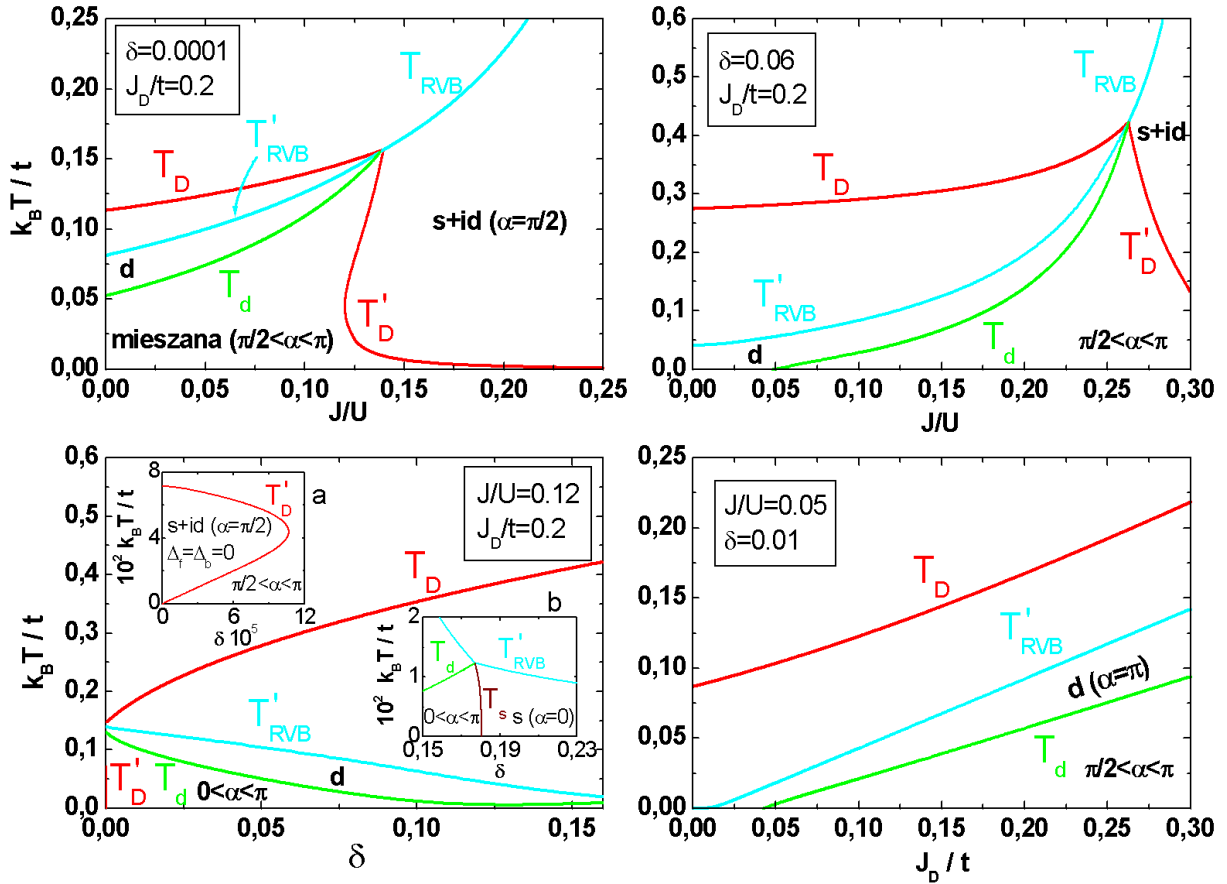
gdyż gęstość stanów  $\rho(\omega)$  dla  $\omega = \gamma_{\mathbf{k}}$  jest funkcją parzystą. Ponieważ spełniony jest związek  $0 < -t\Delta_f \omega + \lambda < t\Delta_f \omega + \lambda$  dla  $\omega > 0$  oraz  $\Delta_f > 0$ , to musi zachodzić także następujący:  $1/(e^{\beta(-t\Delta_f \omega + \lambda)} - 1) > 1/(e^{\beta(t\Delta_f \omega + \lambda)} - 1)$ , stąd otrzymujemy, że  $\Delta_b > 0$ . Podobnie jeśli założyć, że  $\Delta_f < 0$  to otrzymamy warunek  $\Delta_b < 0$ . Ze względu na niezmienniczość równań (4.24)-(4.28) względem jednoczesnej zmiany znaków parametrów  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  rozwiązania ze znakiem dodatnim tych parametrów są równoważne rozwiązaniom ze znakiem ujemnym. Inaczej mówiąc dają taką samą wartość energii swobodnej.

Z równań na minimum energii swobodnej można wyznaczyć temperatury przejścia pomiędzy różnymi stanami układu tak jak to było powiedziane wcześniej (Dodatek E). Temperatura  $T_{RVB}$  przejścia do stanu, w którym parametr  $\Delta$  jest niezerowy a układ znajduje się w fazie  $s+id$  przy zerowych wartościach parametrów  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  jest równa:

$$k_B T_{RVB}/t = \frac{J_B}{2t} (1 + \delta) / \ln \left( \frac{3 + \delta}{1 - \delta} \right), \quad (4.31)$$

Natomiast temperatura przejścia do stanu, w którym pojawiają się parametry  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  przy





Rys. 4.9. Diagramy fazowe dla trzech parametrów:  $J/U$ ,  $\delta$ ,  $J_D/t$ .

$\Delta = 0$ , oznaczona przez  $T_D$  wynosi:

$$k_B T_D/t = \frac{1}{4} (1 - \delta) (3 + \delta) \left( \sqrt{(J_0/t)^2 + \frac{4\delta(1 + \delta)}{(1 - \delta)(3 + \delta)}} + J_0/t \right). \quad (4.32)$$

Podobnie jak dla  $\delta = 0$  pojawia się także i tutaj temperatura  $T_d$  przejścia do fazy  $d$ . Wprowadzimy także oznaczenie  $T'_D$ , które odpowiada przejściu do fazy  $s + id$  w której oba parametry  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  są zerowe przy niezerowej wartości  $\Delta$  (zatem jest to odpowiednik  $T'_f$ ). Temperatura  $T'_{RVB}$ , tak jak to było w przypadku  $\delta = 0$ , oznacza przejście do stanu, w którym pojawia się parametr  $RVB$  przy niezerowych wartościach  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$ , z tą różnicą, że przejście to może być albo do fazy  $d$  albo  $s$ . Zatem musi się także pojawić temperatura przejścia do fazy  $s$  z fazy mieszanej. Oznaczmy ją przez  $T_s$ . Diagramy fazowe sporządzone dla czterech różnych przypadków przedstawia rys. 4.9. Wszystkie przejścia fazowe na tych diagramach są ciągłe. Przyjrzyjmy się najpierw diagramowi fazowemu dla  $\delta = 0.0001$  i  $J_D/t = 0.2$ . Ponieważ w  $T = 0$   $\Delta_b = \delta$  to także parametr  $\Delta_f$  jest różny od zera, o czym była mowa wyżej. Powoduje to

asymptotyczne zachowanie się temperatury krytycznej  $T'_D$  w  $T = 0$ . Jest to jedyna jakościowa różnica pomiędzy diagramem dla  $\delta = 0$  przedstawionym na rys. 4.1. Skutkiem tego dla  $0.12 \lesssim J/U \lesssim 0.139$  parametry  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  znikają w niskich temperaturach by się na nowo pojawić w wyższych. Inaczej mówiąc wzrost temperatury powoduje lokalizację spinonów i holonów a następnie ich delokalizację. Takie ponowne pojawienie się tych parametrów jest możliwe tylko dla bardzo małych wartości  $\delta$ , gdyż dla  $\delta \approx 0.001$  krzywa  $T'_D$  nie przyjmuje już dwóch wartości dla żadnego ustalonego  $J/U$ . Do zjawiska znikania i ponownego pojawiania się parametrów  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  powrócimy poniżej. Przyjrzyjmy się dalej następnemu diagramowi fazowemu dla  $\delta = 0.06$  i  $J_D/t = 0.2$ . Widać, że zgodnie z rys. 4.7 temperatura przejścia  $T_d$  maleje wraz ze zmniejszaniem się  $J/U$ , osiągając zero w pobliżu  $J/U = 0.05$ . Porównując oba diagramy fazowe dla  $\delta = 0.0001$  i  $\delta = 0.06$  widać, że punkt wspólny wszystkich temperatur krytycznych wzrósł zarówno w  $J/U$  jak i w  $k_B T/t$  wraz ze zwiększeniem  $\delta$ . Bardzo łatwo można zbadać to dokładniej przyrównując do siebie temperatury  $T_D$  i  $T_{RVB}$ . Otrzymujemy, że wraz ze wzrostem  $\delta$  parametr oddziaływania  $J/U$  na początku, to jest dla  $\delta \lesssim 0.05$ , rośnie bardzo szybko. Poza tym przedziałem wzrost jest coraz wolniejszy. Podobnie funkcją rosnącą względem  $\delta$  jest  $k_B T/t$ , ale wzrost jest tutaj jednakowy prawie od początku.

Następny diagram fazowy przedstawia zależność temperatury  $k_B T/t$  od  $\delta$  dla  $J/U = 0.12$  i  $J_D/t = 0.2$ . Dla bardzo małych wartości  $\delta$  występuje tutaj przyjmująca dwie wartości temperatura krytyczna  $T'_D$  (wstawka a). Powoduje to, że dla odpowiednio małych wartości  $\delta$  istnieje wcześniej omawiane zjawisko znikania parametrów  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  w niskich i pojawiania się w wysokich temperaturach. Temperatura  $T_d$  przejścia do fazy  $d$  z fazy mieszanej wraz ze wzrostem  $\delta$  maleje by w pobliżu  $\delta = 0.135$  zacząć znów rosnąć (wstawka b). Jeśli się przyjrzeć diagramowi fazowemu dla temperatury  $T = 0$  (rys. 4.7), to widać, że dla  $J/U = 0.12$  wraz ze wzrostem  $\delta$  najpierw zbliżamy się do fazy  $d$  a potem dla odpowiednio większych wartości  $\delta$  oddalamy się od niej. Skutkiem tego jest właśnie spadek a potem wzrost  $T_d$ . Zgodnie z rys. 4.7 dla odpowiednio dużych wartości  $\delta$  w  $T = 0$  istnieje faza  $s$ . Występuje ona także w temperaturach wyższych od zera. Widać to na wstawce b, gdzie w pobliżu  $\delta = 0.18$  pojawia się temperatura przejścia do fazy  $s$   $T_s$ . Temperatury  $T_d$  i  $T_s$ ,  $T'_{RVB}$  mają wspólny punkt w  $\delta \approx 0.177$  i  $k_B T/t \approx 0.012$ , przy czym  $T'_{RVB}$  została wyliczona odpowiednio dla faz  $d$  i  $s$ . Niezależnie od tego czy układ jest w fazie  $d$  czy  $s$  temperatura  $T'_{RVB}$  zawsze maleje, ale spadek ten jest mniejszy w fazie  $s$ . Poza tym można zauważyć, że ze wzrostem  $\delta$  temperatury  $T_D$  i  $T'_{RVB}$  oddalają się od siebie. Dzięki temu w odpowiednio niskich temperaturach i dla

dużych wartości  $\delta$  zamiast rozpatrywania parametru  $\Delta_b$  można go przybliżyć  $\delta$ , a zatem można nie rozpatrywać równań (4.25) i (4.27).

Ostatni diagram fazowy przedstawia zależność temperatur  $T_D$ ,  $T'_{RVB}$  i  $T_d$  od  $J_D/t$  dla  $J/U = 0.05$  i  $\delta = 0.01$ . Jak widać wszystkie one rosną wraz z  $J_D/t$ . Temperatura  $T'_{RVB}$  schodzi do zera przy  $J_D/t = 0$ , czego tak dobrze nie widać na rysunku. Temperatury  $T'_{RVB}$  dla  $J_D/t \geq 0.012$ ,  $T_D$  dla  $J_D/t \geq 0.07$  oraz  $T_d$  dla wszystkich  $J_D/t$  są liniowe, co jest związane z tym, że dla  $\delta = 0$  są one dokładnie proporcjonalne do  $J_D/t$ , natomiast odejście od tego przypadku sprawia, że proste nie przechodzą przez początek układu oraz powoduje odstępstwo od liniowości dla  $T'_{RVB}$  i  $T_D$  gdy zbliżamy się do  $J_D/t = 0$ .

Z diagramów fazowych ( $J_D/t, k_B T/t$ ) i ( $J/U, k_B T/t$ ) można wywnioskować, że wzrost oddziaływania spowodowany albo wzrostem  $J_D/t$  albo  $J/U$  daje w obu przypadkach inny wynik. Jest to spowodowane tym, że w pierwszym przypadku nie zmienia się wzajemny stosunek oddziaływań  $J_B$ ,  $J_C$  i  $J_D$ . Natomiast w drugim przypadku wzrost  $J/U$  powoduje zmianę tego stosunku.

Powrócimy teraz do wcześniej omawianego przypadku lokalizacji i delokalizacji spinonów i holonów. Zjawisko to zostało przedstawione na rys. 4.10. Widać, co zostało powiedziane wcześniej, że oba parametry znikają i pojawiają się jednocześnie. Natomiast parametr  $RVB$   $\Delta/t$  zachowuje się podobnie jak dla  $\delta = 0$  (rys. 4.4). W przejściu w temperaturze  $T'_D$  jest widoczny brak nieanalitycznych punktów, czego nie można powiedzieć o zachowaniu się tego parametru w  $T_d$ . Potencjał chemiczny bozonów mierzony względem  $\mathbf{k} = 0$  wynosi:  $\lambda/t - 4\Delta_f$ . W fazie, w której  $\Delta_f = \Delta_b = 0$  jest on liniowy w  $k_B T/t$  zgodnie ze wzorem:  $\lambda/t = k_B T \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)/t$  (Dodatek E). Pojawienie się parametrów  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  powoduje obniżenie się wartości potencjału chemicznego poniżej prostej. Wraz z obniżaniem temperatury do zera  $\lambda/t - 4\Delta_f$  także zmierza do zera, gdyż kondensacja bozonów nie jest możliwa w dwóch wymiarach (można powiedzieć, że kondensacja jest możliwa tylko w  $T = 0$ ).

Przejdziemy teraz do wyliczenia ciepła właściwego  $C_V$  w fazie  $d$ . Zgodnie z definicją jest ono równe  $dU/dT$ , ale do wyliczenia jego użyjemy wielkości bezwymiarowej  $dU/d(k_B T)$ . W naszym przypadku energia wewnętrzna  $U$  na liczbę węzłów  $N$  jest równa:

$$U = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle + \mu n = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (-t \Delta_f \gamma_{\mathbf{k}}) \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1} + \\ + 4t \Delta_f \Delta_b + 4J_0 \Delta_f^2 - \mu_f (1 - \delta),$$

gdzie skorzystaliśmy z równania (4.25). Czyli ciepło właściwe jest dane przez następujące

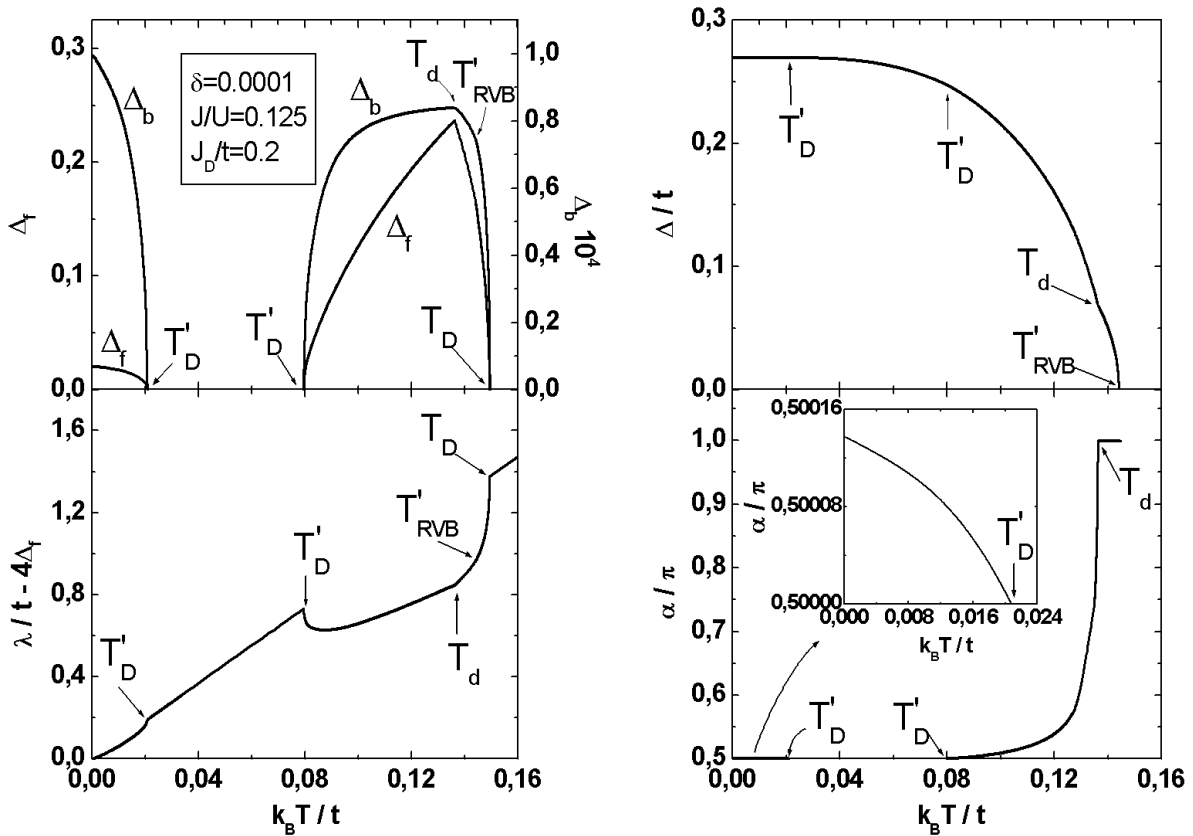
równanie:

$$C_V = \frac{dU}{dk_B T} = \frac{\beta^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\lambda_{\mathbf{k}}^2}{\cosh^2(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)} + \Delta_f C_{Vb} - \frac{\beta}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{d\lambda_{\mathbf{k}}^2}{dk_B T} \frac{1}{\cosh^2(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)},$$

gdzie  $C_{Vb}$  jest wkładem do ciepła właściwego pochodzącym od holonów o energiach  $-t\gamma_{\mathbf{k}}$  danym równaniem:

$$C_{Vb} = -\frac{1}{N} \frac{d}{dk_B T} \sum_{\mathbf{k}} t\gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1}.$$

Z obliczeń dla przypadku  $\delta = 0.07$ ,  $J/U = 0.05$  i  $J_D/t = 0.2$  wynika, że w fazie  $d$  trzeci wyraz w  $C_V$  w niskich temperaturach jest bardzo mały w porównaniu z pozostałymi dwoma. W tym zakresie temperatur pierwszy wyraz daje wkład do ciepła właściwego proporcjonalny do  $T^2$ , co jest znanym faktem, że  $C_V$  w fazie  $d$  ma właśnie taką zależność [34]. Przedstawimy teraz krótki dowód tej zależności, analogiczny do tego, jaki przeprowadzono w [21].



Rys. 4.10. Zależności parametrów  $\Delta/t$ ,  $\alpha/\pi$ ,  $\Delta_f$  i potencjału chemicznego bozonów mierzonego względem  $\mathbf{k}=0$   $\lambda/t-4\Delta_f$  od temperatury dla  $\delta=0.0001$  i  $J/U=0.125$ .

Wprowadzając gęstość stanów daną przez (4.30) dostajemy:

$$C_{Vf} = \frac{\beta^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\lambda_{\mathbf{k}}^2}{\cosh^2(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)} = \beta^2 \int_0^{\lambda_{\max}} \frac{\rho(\omega)\omega^2}{\cosh^2(\beta\omega/2)} d\omega, \quad (4.33)$$

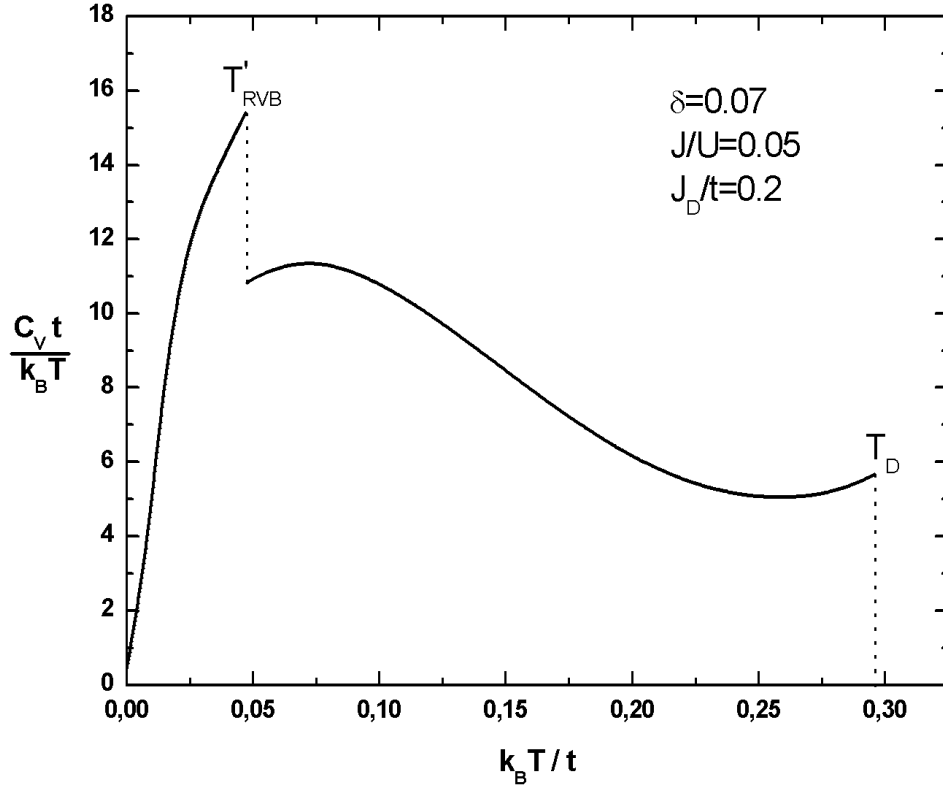
gdzie  $\lambda_{\max}$  jest maksymalną wartością  $\lambda_{\mathbf{k}}$ . Funkcja  $f(\omega) = (\beta\omega/2)^2 / \cosh^2(\beta\omega/2)$  ma maksimum w punkcie spełniającym równanie  $1 = (\beta\omega_{\max}/2) \tanh(\beta\omega_{\max}/2)$ , czyli  $\omega_{\max} \approx 2.4k_B T$ . Ponadto wartość  $f(\omega)$  w maksimum jest zawsze taka sama, niezależnie od  $k_B T$ . Zatem największy wkład do powyższej całki w niskich temperaturach będzie pochodził od małych wartości  $\omega$ . W ostatniej części Dodatku D pokazaliśmy, że dla małych energii wzbudzeń gęstość stanów jest dana przez  $\rho(\omega) = \frac{\omega}{\pi|gh|}$  (równanie (D.4)), gdzie  $g = 2(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \sin k_0$ ,  $h = \Delta \sin k_0$ , natomiast  $k_0 = \arccos(-\mu_f/(4(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)))$  jest składową kwazipędu  $(k_0, k_0)$ , dla którego znika  $\lambda_{\mathbf{k}}$  (tych punktów w pierwszej strefie Brillouina jest cztery:  $(k_0, k_0)$ ,  $(-k_0, k_0)$ ,  $(k_0, -k_0)$  i  $(-k_0, -k_0)$ ). Podstawiając liniową gęstość stanów do (4.33) oraz zamieniając górną granicę całkowania na nieskończoność dostajemy:  $C_{Vf} \approx 18\zeta(3)(k_B T)^2 / \pi|gh|$ , gdzie  $\zeta(z)$  jest dzetą Riemanna i zachodzi  $\zeta(3) \approx 1.20206$ . Pokażemy teraz, że bozonowy wkład do  $C_V$  równy  $\Delta_f C_{Vb}$  w niskich temperaturach jest proporcjonalny do  $T$ . Ponieważ w niskich temperaturach najwięcej bozonów znajduje się w pobliżu stanu  $\mathbf{k} = 0$ , więc rozpatrzmy przybliżoną wartość  $\omega_{\mathbf{k}} \approx t\Delta_f(k_x^2 + k_y^2) - \mu_b$ , gdzie  $\mu_b = -\lambda + 4t\Delta_f$ . Z wyrażenia na liczbę holonów  $\delta$  (4.25) dostajemy:

$$\delta \approx \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d^2k}{e^{\beta(t\Delta_f k^2 - \mu_b)} - 1} \approx \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{e^{\beta(t\Delta_f \omega - \mu_b)} - 1},$$

gdzie przeszliśmy z górną granicą całkowania do nieskończoności ze względu na wcześniejszą uwagę, że największy wkład dają bozony o małej wartości  $k$  (czyli  $\omega$ ). Całkę po  $\omega$  można wykonać dokładnie, w wyniku czego dostajemy, że  $\mu_b \approx k_B T \ln(1 - e^{-4\pi t\Delta_f \delta / k_B T}) \approx -k_B T e^{-4\pi t\Delta_f \delta / k_B T}$ . Zależność ta jest dobrze widoczna dla odpowiednio dużych  $\delta$ . Na przykład dla  $\delta = 0.07$  otrzymaliśmy znaczną różnicę pomiędzy przypadkiem  $\delta = 0.0001$  przedstawionym na rys. 4.10. Wyprowadzimy teraz energię wewnętrzną  $U_b$  bozonów w niskich temperaturach dla których zależność energii od kwazipędu jest następująca:  $-t\gamma_{\mathbf{k}}$ , gdzie podobnie jak wcześniej przyjmujemy  $\gamma_{\mathbf{k}} \approx 4 - k^2$ .

$$U_b = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} t\gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \approx -4t\delta + \frac{t\pi}{24} \left( \frac{k_B T}{t\Delta_f} \right)^2, \quad (4.34)$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, że dla  $\beta\mu_b \approx 0^-$  zachodzi następująca równość:  $\int_{-\beta\mu_b}^\infty x dx / (e^x - 1) \approx \int_0^\infty x dx / (e^x - 1) + \beta\mu_b$ . Ze wzoru (4.34) wynika także, że  $\Delta_b \approx$



Rys. 4.11. Zależność stosunku ciepła właściwego  $C_V$  do temperatury  $k_B T/t$  od temperatury dla  $\delta=0.07$ ,  $J/U=0.05$  i  $J_D/t=0.2$

$\delta = \frac{\pi}{96} \left( \frac{k_B T}{t \Delta_f} \right)^2$ . Związek ten jest bardzo dobrze spełniony w rozpatrywanym przypadku  $\delta = 0.07$ ,  $J/U = 0.05$  i  $J_D/t = 0.2$ . Wracając do ciepła właściwego bozonów otrzymujemy:  $\Delta_f C_{Vb} \approx k_B T \pi / 12 t \Delta_f$ , gdzie skorzystaliśmy z tego, że, jak wynika z obliczeń  $\Delta_f$  w niskich temperaturach nie jest liniowe. Ostatecznie  $C_V t / k_B T$  w niskich temperaturach jest równe:

$$\frac{C_V t}{k_B T} \approx \frac{\pi}{12 \Delta_f} + \frac{18 t^2}{\pi |gh|} \zeta(3) \frac{k_B T}{t}, \quad (4.35)$$

gdzie za  $\Delta_f$ ,  $\Delta_b$ ,  $\Delta$  i  $\mu_f$  można podstawić ich wartości w  $T = 0$ :

$$\frac{\pi}{12 \Delta_f} \approx 0.43,$$

$$\frac{18 t^2}{\pi |gh|} \zeta(3) \approx 390.$$

Widać zatem, że w niskich, ale nie za bardzo, temperaturach kwadratowy wyraz w  $C_V$  jest dominujący.

W fazie, w której parametr  $RVB$  jest równy zero, energia wewnętrzna  $U_0$  wynosi:

$$U_0 = -\frac{4}{N} \sum_{\mathbf{k}} (t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} + 1} + 4J_0\Delta_f^2.$$

Można teraz zbadać stosunek ciepła właściwego do temperatury dla  $\delta = 0.07$ ,  $J/U = 0.05$  i  $J_D/t = 0.2$  w obu fazach. Odpowiednie obliczenia zostały przedstawione na rys. 4.11. Widać, że zgodnie ze wzorem (4.35) w niskich temperaturach  $C_V t/k_B T$  jest liniowe i dla  $T = 0$  ma skończoną wartość.

## 4.5. Jądrowy rezonans magnetyczny

W podrozdziale tym zajmiemy się wykorzystaniem zjawiska jądrowego rezonansu magnetycznego (JRM, ang. NMR), rozpatrywanego dla przypadku sieci kwadratowej spinów jądrowych oraz układu elektronów opisywanych realistycznymi orbitalami pasma  $e_g$  odnoszącymi się do węzłów tej sieci, do opisu stanu w jakim znajduje się ten układ. Jedną z mierzalnych wielkości jaką można tu wyliczyć jest czas relaksacji spinowo-sieciowej  $T_1$ , który jest charakterystycznym czasem przekazywania energii pomiędzy siecią spinów jądrowych a układem elektronów. Zgodnie z [51], szybkość relaksacji spinowo-sieciowej  $1/T_1$  jest dana równaniem:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\sum_{nm} W_{nm} (E_m - E_n)^2}{2 \sum_n E_n^2}, \quad (4.36)$$

gdzie  $E_n$  jest energią własną hamiltonianu oddziaływań dipolowych sieci spinów jądrowych natomiast  $W_{nm}$  jest prawdopodobieństwem przejścia na jednostkę czasu pomiędzy stanami tej sieci  $|n\rangle$  i  $|m\rangle$  spowodowanym oddziaływaniem nadsubtelnym jąder i elektronów. Oddziaływanie to jest traktowane jako zaburzenie dla obu układów. W celu obliczenia szybkości relaksacji skorzystamy z metody przedstawionej w [46] oraz [51].

### 4.5.1. Hamiltonian oddziaływania nadsubtelnego

Oddziaływanie nadsubtelne opisuje następujący hamiltonian [52]:

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_{hf} = & \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \sum_{i,k} \frac{8\pi}{3} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_k \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i) + \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \sum_{i,k} \frac{\mathbf{I}_i \cdot [(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i) \times \mathbf{p}_k / \hbar]}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|^3} + \\ & + \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \sum_{i,k} \left( 3 \frac{[\mathbf{I}_i \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i)] [\mathbf{S}_k \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i)]}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|^5} - \frac{\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_k}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i|^3} \right), \end{aligned} \quad (4.37)$$

gdzie  $\mathbf{R}_i$  ( $\mathbf{r}_k$ ) jest położeniem jądra (elektronu) o spinie  $\mathbf{I}_i$  ( $\mathbf{S}_k$ ) i współczynnikiem żyromagnetycznym  $\gamma_n$  ( $\gamma_e = e/mc$ ),  $\mathbf{p}_k$  jest operatorem pędu  $k$ -tego elektronu. Spiny są wyrażone w

jednostkach  $\hbar$ . Zapiszemy powyższy hamiltonian w reprezentacji drugiego kwantowania dla elektronów w paśmie  $e_g$  dla których operator pola jest dany następująco:

$$\widehat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{j,l} \phi_{jl}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} a_{jl\uparrow} \\ a_{jl\downarrow} \end{pmatrix},$$

gdzie o funkcjach Wanniera  $\phi_{jl}(\mathbf{r})$  zakładamy zgodnie z przybliżeniem ciasnego wiązania, że wokół każdego węzła sieci  $j$  mają postać stanów atomowych elektronów  $e_g$  [45]:

$$\begin{aligned} \phi_\tau(\mathbf{r}) &= f(r) Y_{20}(\varphi), \\ \phi_\kappa(\mathbf{r}) &= f(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22}(\theta, \varphi) + Y_{2-2}(\theta, \varphi)), \\ f(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}a_1^{7/2}} r^2 e^{-r/a_1}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

gdzie  $a_1 = 3a_0/Z$ , natomiast  $Z$  jest efektywnym ładunkiem jądra,  $a_0 \approx 0.53 \text{ \AA}$  jest promieniem pierwszej orbity Bohra.

Zapisując hamiltonian (4.37) jako sumę hamiltonianów elektronowych, czyli  $\mathbb{H}_{hf} = \sum_k H_{hf}(\mathbf{r}_k)$ , po przejściu do reprezentacji drugiego kwantowania otrzymujemy:

$$\mathbb{H}_{hf} = \int \widehat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) H_{hf}(\mathbf{r}) \widehat{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.39)$$

Należy teraz dokonać transformacji kanonicznej powyższego hamiltonianu zdefiniowanej równaniem (2.5), dla  $\varepsilon = 1$ . Otrzymamy, że nowy hamiltonian jest dany następującym równaniem:  $\widetilde{\mathbb{H}}_{hf} = e^{-iS} \mathbb{H}_{hf} e^{iS}$ . Ponieważ rozpatrujemy tylko stany własne hamiltonianu (4.4) z maksymalnie pojedynczo obsadzonymi węzłami, więc należy to uwzględnić w kanonicznie przetransformowanym hamiltonianie  $\widetilde{\mathbb{H}}_{hf}$ , obkładając go z obu stron operatorem projekcji  $P^1$ . W najniższym rzędzie otrzymujemy, że nowy hamiltonian ma postać  $\mathcal{H}_{hf} = P^1 \mathbb{H}_{hf} P^1$ . Pozbywając się operatorów  $P^1$  tak samo jak wcześniej zakładamy, że tak otrzymany hamiltonian działa w podprzestrzeni stanów maksymalnie pojedynczo obsadzonych na węzłach. Następnie operatory  $a_{i\ell\sigma}^\dagger$  należy przedstawić w reprezentacji spinonów i holonów.

Jak powiedzieliśmy we wstępie, rozpatrzmy przypadek, w którym jądra oznaczone indeksem  $i$  w hamiltonianie (4.37) znajdują się w tych samych położeniach co węzły oznaczone indeksem  $j$ , którym odpowiadają funkcje Wanniera. Zakładamy, że odległość pomiędzy węzłami sieci jest kilka razy większa niż średnia odległość elektronu od jądra obliczona za pomocą funkcji atomowych (4.38) równa  $3.5a_1$ .



W celu wyliczenia wartości oddziaływań występujących w (4.39) skorzystamy z następującego rozwinięcia:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \theta(r - R_i) \frac{R_i^l}{r^{l+1}} + \theta(R_i - r) \frac{r^l}{R_i^{l+1}} \right] Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}\left(\frac{\pi}{2}, \varphi'\right),$$

oraz z poniższej równości:

$$\begin{aligned} \int Y_{j_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{j_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{j_3 m_3}(\theta, \varphi) d\Omega = \\ = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

gdzie  $r$ ,  $\theta$  oraz  $\varphi$  są współrzędnymi sferycznymi wektora  $\mathbf{r}$ , natomiast  $\varphi'$  jest kątem jaki tworzy wektor  $\mathbf{R}_i$  z osią  $x$ . Macierze  $2 \times 3$  są symbolami Wignera 3-j, które są różne od zera tylko wtedy, gdy liczby w górnym wierszu spełniają regułę trójkąta a w dolnym wysumowane dają zero. Dalej można skorzystać także z tego, że różniczkowanie  $1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$  względem składowych wektora  $\mathbf{R}_i$  prowadzi do wyrażeń, które występują odpowiednio pod całką w hamiltonianie  $\mathbb{H}_{hf}$ . Ostatecznie otrzymujemy, że największy wkład do hamiltonianu pochodzący od wyrazów typu  $a_{il\sigma}^\dagger a_{il'\sigma'} = f_{il\sigma}^\dagger f_{il'\sigma'}$ , jest związany z ostatnim wyrazem w hamiltonianie (4.37), gdy oddziaływanie pomiędzy elektronami i jądrami jest jednowęzłowe. Ponieważ rozpatrujemy przypadek małych wartości  $\delta$ , natomiast wyrazy typu  $a_{il\sigma}^\dagger a_{jl'\sigma'}$  dla  $i \neq j$  są w przybliżeniu równe  $b_j^\dagger b_i f_{il\sigma}^\dagger f_{jl'\sigma'} \approx \delta f_{il\sigma}^\dagger f_{jl'\sigma'}$  oraz ze względu na słabe przykrywanie się funkcji Wanniera, można stwierdzić, że wyrazy te będą dawały mniejszy wkład. Zatem holony w najprostszym przybliżeniu nie pojawią się w  $\mathcal{H}_{hf}$ . Przechodząc do przestrzeni kwazipędów otrzymujemy następujący hamiltonian oddziaływania nadsztywnego:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{hf} = A \sum_{i, \mathbf{k}\mathbf{q}} 2I_{iz} \frac{e^{i\mathbf{R}_i(\mathbf{q}-\mathbf{k})}}{N} \sum_{\sigma} \sigma \left( f_{\mathbf{k}\tau\sigma}^\dagger f_{\mathbf{q}\tau\sigma} - f_{\mathbf{k}\kappa\sigma}^\dagger f_{\mathbf{q}\kappa\sigma} \right) + \\ + A \sum_{i, \mathbf{k}\mathbf{q}} I_{i+} \frac{e^{i\mathbf{R}_i(\mathbf{q}-\mathbf{k})}}{N} \left( f_{\mathbf{k}\kappa\downarrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\kappa\uparrow} - f_{\mathbf{k}\tau\downarrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\tau\uparrow} - \sqrt{3} \left( f_{\mathbf{k}\tau\uparrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\kappa\downarrow} + f_{\mathbf{k}\kappa\uparrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\tau\downarrow} \right) \right) + \\ + A \sum_{i, \mathbf{k}\mathbf{q}} I_{i-} \frac{e^{i\mathbf{R}_i(\mathbf{q}-\mathbf{k})}}{N} \left( f_{\mathbf{k}\kappa\uparrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\kappa\downarrow} - f_{\mathbf{k}\tau\uparrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\tau\downarrow} - \sqrt{3} \left( f_{\mathbf{k}\tau\downarrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\kappa\uparrow} + f_{\mathbf{k}\kappa\downarrow}^\dagger f_{\mathbf{q}\tau\uparrow} \right) \right), \end{aligned} \quad (4.40)$$

gdzie czynnik  $\sigma = +1, -1$  odpowiednio dla  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , natomiast  $A = a_1^{-3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 / 105$ . Stała ta zależy od postaci funkcji  $f(r)$  występującej w (4.38), ale jest jednakowa dla wszystkich oddziaływań występujących w powyższym hamiltonianie. Należy zauważyć, że pomiędzy rozpatrywanym wcześniej modelem, danym hamiltonianem (4.14), a wyprowadzonym powyżej

hamiltonianem oddziaływania nadsubtelnego jest różnica polegająca na tym, że dla tego pierwszego założyliśmy ekwiwalentność orbitali w całe przeskoku, natomiast w tym drugim hamiltonianie nie robimy żadnych założeń o równoważności orbitali.

#### 4.5.2. Transformacja Bogolubowa

Rozwiązania podane w podrozdziale 4.4 są takie same, jeśli założyć  $\Delta_0 = 0$ ,  $\Delta_1 = \Delta_{-1} = \Delta$  oraz tak jak wcześniej  $\alpha = \alpha_x - \alpha_y = \theta_x - \theta_y$ . Dlatego ze względu na uproszczenie obliczeń rozpatrzmy ten prostszy przypadek. Spowoduje to, że hamiltonian  $\mathcal{H}_f$  zawierający operatory spinonowe (równanie (4.15)), będzie sumą dwóch, zależnych od spinu hamiltonianów. Dzięki temu będzie można wprowadzić transformację Bogolubowa dla każdego z dwóch składników oddzielnie. Zatem hamiltonian zawierający tylko spinony ma teraz postać:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_f &= \sum_{\sigma} \mathcal{H}_{\sigma}, \\ \mathcal{H}_{\sigma} &= \sum_{\mathbf{k}, l=\tau, \kappa} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}l\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}l\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}\sigma}^* f_{\mathbf{k}\kappa\sigma} f_{-\mathbf{k}\tau\sigma} + \Delta_{\mathbf{k}\sigma} f_{-\mathbf{k}\tau\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\kappa\sigma}^{\dagger},\end{aligned}$$

gdzie  $\Delta_{\mathbf{k}\uparrow} = \Delta_{\mathbf{k}l}$  oraz  $\Delta_{\mathbf{k}\downarrow} = \Delta_{\mathbf{k}-1}$ . Indeks  $\sigma$  w  $\Delta_{\mathbf{k}\sigma}$  oznacza, że  $\Delta_{\mathbf{k}\uparrow}$  może się różnić od  $\Delta_{\mathbf{k}\downarrow}$  niezależnym od kwazipędu czynnikiem fazowym. W przedstawionej wcześniej teorii nie można go określić, jednak jak się okaże znajomość jego nie będzie potrzebna. Aby to udowodnić pozostawimy go w dalszych obliczeniach. Transformacja Bogolubowa dla powyższego hamiltonianu jest dana przez następujące równania:

$$\begin{aligned}f_{\mathbf{k}\tau\sigma} &= u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}\tau\sigma} - v_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{-\mathbf{k}\kappa\sigma}^{\dagger}, \\ f_{\mathbf{k}\kappa\sigma} &= u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}\kappa\sigma} + v_{\mathbf{k}\sigma} \alpha_{-\mathbf{k}\tau\sigma}^{\dagger},\end{aligned}\tag{4.41}$$

gdzie parametry  $u_{\mathbf{k}}$  i  $v_{\mathbf{k}\sigma}$  spełniają relacje:

$$\begin{aligned}u_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right)}, \\ v_{\mathbf{k}\sigma} &= v_{\mathbf{k}} e^{i\beta_{\mathbf{k}\sigma}}, \\ v_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \right)}, \\ u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}\sigma} &= \frac{\Delta_{\mathbf{k}\sigma}}{2\lambda_{\mathbf{k}}}, \\ \Delta_{\mathbf{k}\sigma} &= \sqrt{\vartheta_{\mathbf{k}}} e^{i\beta_{\mathbf{k}\sigma}}, \\ \lambda_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \vartheta_{\mathbf{k}}}.\end{aligned}$$

Po zdiagonalizowaniu, otrzymujemy następujący hamiltonian dla całego już układu elektronów, czyli z uwzględnieniem spinonów i holonów:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\ell\sigma} \lambda_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}\ell\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\ell\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + E_0$$

gdzie  $E_0$  jest częścią hamiltonianu nie zawierającą operatorów.

### 4.5.3. Prawdopodobieństwo przejścia

Niech stany  $|I\rangle |n\rangle$  oraz  $|F\rangle |m\rangle$  będą stanami własnymi nie oddziałujących pomiędzy sobą dwóch układów: elektronów (stany  $|I\rangle$  oraz  $|F\rangle$ ) i jąder (stany  $|n\rangle$  oraz  $|m\rangle$ ). Ze złotej reguły Fermiego wynika, że w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu pomiędzy stanami  $|I\rangle |n\rangle$  oraz  $|F\rangle |m\rangle$  pod wpływem oddziaływania nadształnego  $\mathcal{H}_{hf}$ , jest dane przez [53]:

$$W_{nI,mF} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | \langle F | \mathcal{H}_{hf} | I \rangle |n\rangle|^2 \delta(E_I + E_n - E_F - E_m),$$

gdzie  $E_I$  oraz  $E_F$  są energiami początkową i końcową układu elektronów. Hamiltonian  $\mathcal{H}_{hf}$  dany przez (4.40) należy przedstawić za pomocą transformacji Bogolubowa (4.41) poprzez kwazicząstki  $\alpha_{\mathbf{k}\ell\sigma}$ . Pojawią się wtedy w nim wyrazy opisujące rozpraszanie kwazicząstek Bogolubowa oraz anihilację bądź kreację dwóch takich kwazicząstek. Aby otrzymać prawdopodobieństwo  $W_{nm}$  należy następnie  $W_{nI,mF}$  wysumować po stanach początkowych i końcowych elektronów z uwzględnieniem prawdopodobieństwa, że odpowiednie stany początkowe i końcowe kwazicząstek Bogolubowa są obsadzone bądź nie, co zostanie wykonane w dalszej części tego podrozdziału.

Wprowadzimy teraz stany początkowe i końcowe dla układu elektronów, które zdefiniujemy za pomocą kwazicząstek  $\alpha$  oraz holonów. Niech  $|V\rangle$  będzie stanem próżni dla tych kwazicząstek. Otrzymujemy następujący stan początkowy  $|I\rangle |n\rangle$  i końcowy  $|F\rangle |m\rangle$ :

$$\begin{aligned} |I\rangle |n\rangle &= \prod_{\mathbf{k}h\sigma} \alpha_{\mathbf{k}h\sigma}^\dagger \prod_{\mathbf{q}} \frac{(b_{\mathbf{q}}^\dagger)^{n_{\mathbf{q}}}}{\sqrt{n_{\mathbf{q}}!}} |V\rangle |n\rangle, \\ |F\rangle |m\rangle &= \alpha_{\mathbf{p}l\tau}^\dagger \alpha_{\mathbf{r}vs} |I\rangle |m\rangle, \end{aligned}$$

gdzie  $n_{\mathbf{q}}$  jest liczbą holonów o kwazipędzie  $\mathbf{q}$ . Iloczyn dotyczy dowolnych okupowanych stanów kwazicząstek  $\alpha$  i holonów. W przypadku gdy  $|F\rangle \neq 0$  zachodzi  $E_I - E_F = \lambda_{\mathbf{r}} - \lambda_{\mathbf{p}}$ , wyrażenie to jest różnicą energii układu elektronów pomiędzy stanem początkowym  $|I\rangle$

i końcowym  $|F\rangle$ . Jak widać założyliśmy, że występuje tylko rozpraszanie kwazicząstek  $\alpha$ . Gdybyśmy mieli do czynienia z sytuacją kreowania (anihilacji) dodatkowych kwazicząstek  $\alpha$ , to musiałby być spełniony następujący związek:  $E_n = \lambda_{\mathbf{q}} + \lambda_{\mathbf{k}} + E_m$  ( $E_n = -\lambda_{\mathbf{q}} - \lambda_{\mathbf{k}} + E_m$ ). Ze względu na to, iż  $|E_n - E_m|$  ma bardzo małą wartość w porównaniu ze skalą energii elektronowych, czyli:  $|E_n - E_m| \ll \max(\lambda_{\mathbf{k}})$  [51], w przypadku istnienia przerwy w energii wzbudzeń nie jest możliwa kreacja (anihilacja) dodatkowych kwazicząstek  $\alpha$ . Z drugiej strony, gdy znika ta przerwa, tak jak to jest w fazie  $d$ , wkład od wykreowania (anihilacji) dodatkowych kwazicząstek  $\alpha$  jest mały, ze względu na to, iż relacja  $E_n = \pm\lambda_{\mathbf{q}} \pm \lambda_{\mathbf{k}} + E_m$  jest spełniona w bardzo małym obszarze kwazipędów, a gęstość stanów dla małych wartości  $\lambda_{\mathbf{k}}$  w fazie  $d$  jest liniowa. Zgodnie z hamiltonianem (4.40) nie rozpatrujemy rozpraszania holonów, co zostało uwzględnione w stanie końcowym  $|F\rangle$ .

Aby w układzie możliwe było przejście pomiędzy stanami  $|I\rangle$  oraz  $|F\rangle$  stan kwazicząstek Bogolubowa  $|\mathbf{r}vs\rangle$  musi być obsadzony, podczas gdy stan tych samych kwazicząstek  $|\mathbf{p}lt\rangle$  musi być pusty. Prawdopodobieństwo w wielkim zespole kanonicznym, że układ będzie się znajdował w takim stanie jest równe:

$$P_{IF} = \frac{e^{-\beta E_{IF}}}{Z},$$

gdzie  $Z$  jest wielką sumą statystyczną a energia  $E_{IF}$  jest równa:

$$E_{IF} = \lambda_{\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}h\sigma \neq \mathbf{r}vs, \mathbf{p}lt} \lambda_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} + E_0.$$

Jak napisaliśmy wcześniej, aby otrzymać prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy stanami  $n$  i  $m$  z uwzględnieniem wszystkich stanów elektronowych w układzie, czyli  $W_{nm}$ , należy prawdopodobieństwo  $W_{nI,mF}$  przemnożyć przez  $P_{IF}$  i wysumować po wszystkich stanach  $|I\rangle$  i  $|F\rangle$  (czyli po stanach należących do  $|I\rangle$  i dodatkowo po  $|\mathbf{p}lt\rangle$ ) oraz tak jak się to robi w wielkim zespole kanonicznym po liczbach kwazicząstek  $\alpha$  i holonów, czyli:

$$W_{nm} = \sum_{\substack{\text{liczba} \\ \text{kwazicząstek}}} \sum_{I, \mathbf{p}lt} W_{nI,mF} P_{IF}.$$

Zauważmy, że  $W_{nI,mF}$  zależy tylko od stanów  $|\mathbf{r}vs\rangle$  i  $|\mathbf{p}lt\rangle$ . Sumując  $P_{IF}$  po pozostałych stanach i liczbach kwazicząstek otrzymujemy znany wzór na prawdopodobieństwo tego, że stan  $|\mathbf{r}vs\rangle$  jest zajęty a stan  $|\mathbf{p}lt\rangle$  pusty, podczas gdy obsadzenia pozostałych stanów są dowolne:  $f(\lambda_{\mathbf{r}})(1 - f(\lambda_{\mathbf{p}}))$ , gdzie  $f(\lambda_{\mathbf{k}}) = 1/(e^{\beta\lambda_{\mathbf{k}}} + 1)$ . Ostatecznie prawdopodobieństwo

$W_{nm}$  jest dane przez:

$$W_{nm} = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{l}} W_{nI, mF} f(\lambda_{\mathbf{r}}) (1 - f(\lambda_{\mathbf{p}})).$$

Uwzględniając w hamiltonianie  $\mathcal{H}_{hf}$  tylko wyrazy zawierające rozpraszanie kwazicząstek  $\alpha$ , po wykonaniu odpowiednich obliczeń otrzymujemy następujące wyrażenie na  $W_{nm}$ :

$$\begin{aligned} W_{nm} = & \frac{2\pi}{\hbar} 8A^2 \sum_{ij, \mathbf{r}, \mathbf{p}, \sigma} \frac{e^{i(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)(\mathbf{r} - \mathbf{p})}}{N^2} \{ \langle m | I_{iz} | n \rangle \langle n | I_{jz} | m \rangle |u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}} + v_{\mathbf{p}\sigma} v_{\mathbf{r}\sigma}^*|^2 + \\ & + \langle m | I_{ix} | n \rangle \langle n | I_{jx} | m \rangle ((u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}})^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 |v_{\mathbf{r}}|^2 + u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}} (v_{\mathbf{p}\bar{\sigma}} v_{\mathbf{r}\sigma}^* + v_{\mathbf{p}\sigma}^* v_{\mathbf{r}\bar{\sigma}})) + \\ & + \langle m | I_{iy} | n \rangle \langle n | I_{jy} | m \rangle ((u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}})^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 |v_{\mathbf{r}}|^2 - u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}} (v_{\mathbf{p}\bar{\sigma}} v_{\mathbf{r}\sigma}^* + v_{\mathbf{p}\sigma}^* v_{\mathbf{r}\bar{\sigma}})) + \\ & + i (\langle m | I_{ix} | n \rangle \langle n | I_{jy} | m \rangle + \langle m | I_{iy} | n \rangle \langle n | I_{jx} | m \rangle) u_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{r}} \sigma (v_{\mathbf{p}\bar{\sigma}} v_{\mathbf{r}\sigma}^* + v_{\mathbf{p}\sigma}^* v_{\mathbf{r}\bar{\sigma}}) / 2 \} \\ & f(\lambda_{\mathbf{r}}) (1 - f(\lambda_{\mathbf{p}})) \delta(\lambda_{\mathbf{r}} - \lambda_{\mathbf{p}} + E_n - E_m). \end{aligned} \quad (4.42)$$

Jak powiedzieliśmy w Dodatku D dla szczególnych przypadków faz  $d$ , mieszanej oraz w ogólności dla fazy  $s+id$  (gdy  $\Delta_f = 0$ ) gęstości stanów przedstawione na rys. 4.5 mają osobliwości van Hove'a rozbieżne logarytmicznie. Zakładamy teraz, że w ogólnych przypadkach tych faz gęstości stanów także będą rozbieżne logarytmicznie. Otrzymujemy wtedy, że całki występujące w powyższym równaniu są zbieżne dla  $E_n - E_m = 0$ . Z drugiej strony  $|E_n - E_m|$  jest wielkością bardzo małą w porównaniu z  $k_B T$  oraz ze skalą energii elektronowych, zatem można przyjąć, że  $E_n - E_m = 0$  [51]. Dodatkowo, największy wkład w powyższej sumie po węzłach pochodzi od  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j$ , dlatego najpierw rozpatrzmy tylko te wyrazy.

#### 4.5.4. Wyliczenie szybkości relaksacji spinowo-sieciowej

Korzystając z wyrażenia na  $W_{nm}$  możemy teraz wyliczyć szybkość relaksacji spinowo-sieciowej. Po wstawieniu do wzoru na  $1/T_1$  (4.36) za  $W_{nm}$  pojawiają się następujące wyrażenia:

$$\sum_{nm} \langle m | I_{iw} | n \rangle \langle n | I_{iw'} | m \rangle (E_n - E_m)^2 = -Tr([\mathcal{H}_{dd}, I_{iw}][\mathcal{H}_{dd}, I_{iw'}]),$$

gdzie  $\mathcal{H}_{dd}$  jest hamiltonianem sieci jąder. Jak wiadomo ślad operatora nie zależy od bazy, dlatego wyliczmy go w najprostszej bazie stanów własnych operatorów  $\mathbf{I}_i^2$  oraz  $I_{iz}$ . Hamiltonian  $\mathcal{H}_{dd}$  jest dany następującym równaniem [51]:

$$\mathcal{H}_{dd} = B \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^3} \left( \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3 \frac{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^2} \right) = B \sum_{ij, \vartheta \eta} f_{\vartheta \eta}^{ij} I_{i\vartheta} I_{j\eta}, \quad (4.43)$$

gdzie  $B = \frac{1}{2}\gamma_n^2\hbar^2$ ,  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  oraz:

$$f_{\vartheta\eta}^{ij} = \frac{1}{R_{ij}^3} \left( \delta_{\vartheta\eta} - 3 \frac{R_{ij\vartheta} R_{ij\eta}}{R_{ij}^2} (1 - \delta_{\vartheta z}) (1 - \delta_{\eta z}) \right). \quad (4.44)$$

Występujące w powyższych dwóch wzorach indeksy  $\vartheta$  i  $\eta$  są równe  $x, y$  i  $z$ . Zatem  $R_{ij\vartheta}$  jest odpowiednią składową wektora  $\mathbf{R}_{ij}$ , a  $I_{i\vartheta}$  odpowiednią składową spinu  $\mathbf{I}_i$ . Ponieważ w  $\mathcal{H}_{dd}$  nie występują wyrazy  $i = j$ , więc można to zapisać jako  $f_{\vartheta\eta}^{ii} = 0$ . Oprócz tego powyższy tensor spełnia następujące własności:  $f_{\vartheta\eta}^{ij} = f_{\eta\vartheta}^{ji} = f_{\eta\vartheta}^{ij}$ .

Korzystając z wyrażenia  $[I_{j\vartheta}, I_{j\eta}] = i \sum_{\delta} \varepsilon_{\vartheta\eta\delta} I_{j\delta}$  otrzymujemy:

$$[\mathcal{H}_{dd}, I_{iw}] = 2iB \sum_{k, \vartheta\eta\delta} f_{\vartheta\eta}^{ik} \varepsilon_{\eta w\delta} I_{k\vartheta} I_{i\delta}.$$

Zatem odpowiednie ślady są równe:

$$\begin{aligned} -Tr([\mathcal{H}_{dd}, I_{iw}]^2) &= 4B^2 \left( \frac{I(I+1)}{3} \right)^2 (2I+1)^N \sum_{k\vartheta} \left( \sum_{\eta} (f_{\vartheta\eta}^{ik})^2 - (f_{\vartheta w}^{ik})^2 \right), \\ Tr([\mathcal{H}_{dd}, I_{ix}][\mathcal{H}_{dd}, I_{iy}]) &= 0, \end{aligned}$$

skorzystaliśmy tutaj ze wzoru:  $\sum_{\delta} \varepsilon_{\vartheta\eta\delta} \varepsilon_{\vartheta'\eta'\delta} = \delta_{\vartheta\vartheta'} \delta_{\eta\eta'} - \delta_{\vartheta\eta'} \delta_{\eta\vartheta'}$ . Teraz łatwo można wyliczyć licznik w (4.36). Mianownik we wzorze na  $1/T_1$  jest równy:

$$2 \sum_n E_n^2 = 2Tr\mathcal{H}_{dd}^2 = 24B^2 \left( \frac{I(I+1)}{3} \right)^2 (2I+1)^N \sum_{i \neq j} \frac{1}{R_{ij}^6}.$$

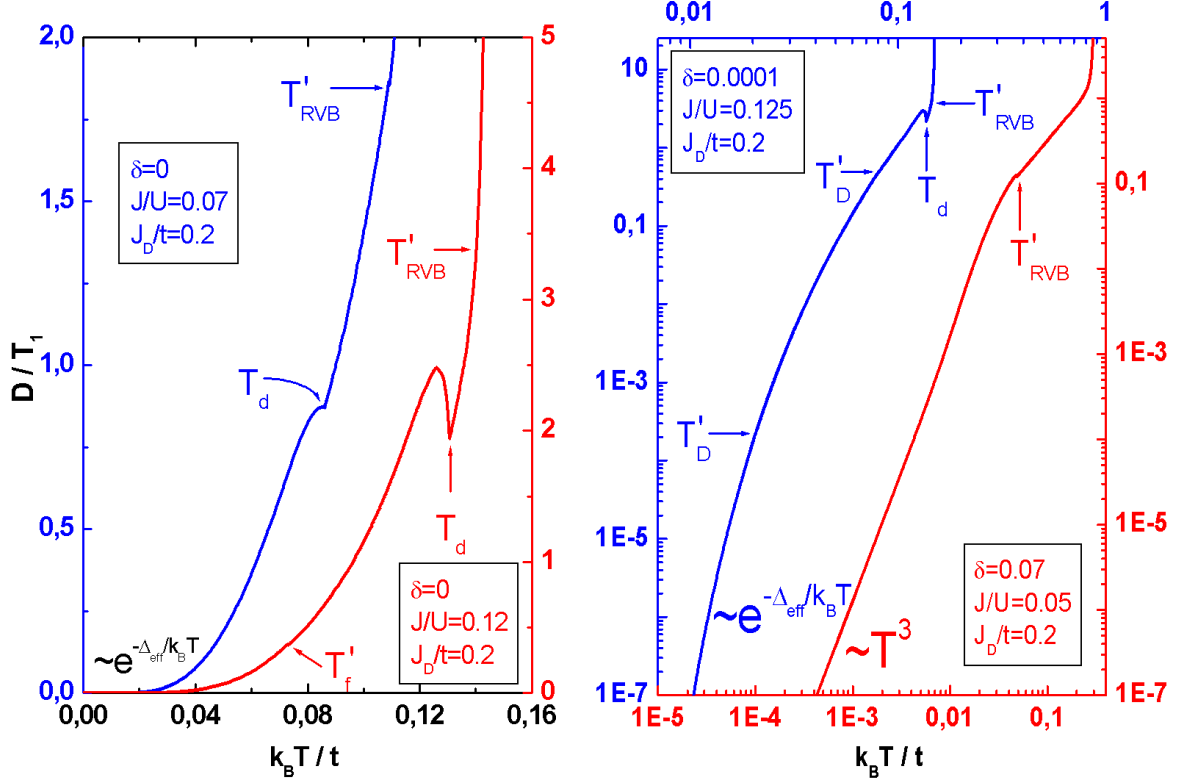
Ostatecznie szybkość relaksacji spinowo-sieciowej wynosi:

$$\frac{1}{T_1} = D^{-1} t \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{r}\mathbf{p}} \left[ \frac{12}{5} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{r}}}{\lambda_{\mathbf{p}} \lambda_{\mathbf{r}}} \right) + \frac{\Delta_{\mathbf{p}\sigma} \Delta_{\mathbf{r}\sigma}^*}{\lambda_{\mathbf{p}} \lambda_{\mathbf{r}}} \right] f(\lambda_{\mathbf{r}}) (1 - f(\lambda_{\mathbf{r}})) \delta(\lambda_{\mathbf{r}} - \lambda_{\mathbf{p}}), \quad (4.45)$$

gdzie  $D^{-1} = t^{-1} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{20A^2}{3}$ . Szybkość relaksacji w fazie  $uRVB$ , czyli gdy  $\Delta = 0$ , otrzymuje się poprzez zastąpienie  $\varepsilon_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{r}} / |\varepsilon_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{r}}|$  jedynką oraz deltę Diraca  $\delta(|\varepsilon_{\mathbf{p}}| - |\varepsilon_{\mathbf{r}}|)$  następującą deltą  $\delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{r}})$ . Łatwo zauważyć, że w fazach  $d$  i  $s + id$  z  $\Delta_f = \Delta_b = 0$  znika trzeci składnik w kwadratowym nawiasie.

#### 4.5.5. Wyniki obliczeń numerycznych

Sposób w jaki zostały policzone całki występujące we wzorze (4.45) został przedstawiony w Dodatku G. Wyniki obliczeń są pokazane na rys. 4.12, gdzie dla przypadków  $\delta = 0$ ,  $J/U = 0.07$  i  $J/U = 0.12$  oraz  $\delta = 0.0001$  i  $J/U = 0.125$  (we wszystkich przypadkach  $J_D/t = 0.2$ ) w



Rys. 4.12. Zależności szybkości relaksacji spinowo-sieciowej  $D/T_1$  od temperatury  $k_B T/t$  dla  $\delta=0$ ,  $J/U=0.07$  i  $J/U=0.12$  oraz dla  $\delta=0.0001$ ,  $J/U=0.125$  i  $\delta=0.07$ ,  $J/U=0.05$  przy  $J_D/t=0.2$ . Dla pierwszych trzech przypadków gdy  $k_B T/t=0$  występują zależności wykładnicze  $\exp(-\Delta_{\text{eff}}/k_B T)$ , w ostatnim potęgowa  $T^3$ .

niskich temperaturach występują zależności wykładnicze:  $1/T_1 \sim \exp(-\Delta_{\text{eff}}/k_B T)$ , co jest związane z istnieniem przerwy w energii wzbudzeń. Wyliczone z dopasowania do odpowiednich krzywych wartości parametru  $\Delta_{\text{eff}}/t$  (oraz  $k_B T'_{\text{RVB}}/t$ ) są w odpowiedniej kolejności następujące: 0.122 (0.109), 0.166 (0.14) i 0.144 (0.144). W przypadku gdy  $\delta = 0.07$ ,  $J/U = 0.05$  i  $J_D/t = 0.2$  poniżej  $k_B T'_{\text{RVB}}/t = 0.0482$  układ znajduje się w fazie  $d$  aż do  $T = 0$ . Korzystając ze wzoru (D.4) w Dodatku D oraz z parametryzacji krzywej stałej energii, która do niego doprowadziła otrzymujemy, że w niskich temperaturach wkład do  $1/T_1$  pochodzi tylko od pierwszego składnika w (4.45). Prowadzi to do następującej postaci  $1/T_1$  w niskich temperaturach:

$$\frac{D}{T_1} = \frac{2t^4}{5g^2h^2} \left( \frac{k_B T}{t} \right)^3. \quad (4.46)$$

W naszym przypadku zachodzi równość  $\frac{2t^4}{5g^2h^2} = 1283.75$ . Wyrażenie (4.46) jest dobrze spełnione aż do temperatury  $k_B T/t \approx 0.003$ .

Odwołując się do powyższych czterech przypadków będziemy tylko mówić o wartościach  $J/U$ . Jeśli się przyjrzeć rys. 4.12, to można zauważyć występujące przy przejściu do fazy  $d$

piki nazywane pikami koherencji. W przypadkach  $J/U = 0.12$  i  $J/U = 0.125$  są one znaczne. Ponieważ tego nie widać, to trzeba tu powiedzieć, że obie krzywe mają podobny przebieg. Zauważmy także, że nie widać żadnej zmiany w zachowaniu się  $1/T_1$  dla  $J/U = 0.125$  przy przejściu do stanu zlokalizowanych spinonów i holonów zarówno w dolnej jak i w górnej wartości  $T'_D$ .

Dla przypadku  $J/U = 0.07$  wysokość pik koherencji względem wartości  $1/T_1$  w  $T_d$  jest w granicach błędu obliczeń równego  $T_1^{-1}10^{-2}$ . Podobnie w granicach błędu jest pik, który się pojawia przy przejściu do fazy  $uRVB$  w  $T'_{RVB}$  dla  $J/U = 0.05$ . Należy tu zauważyć, że w obu przypadkach  $J/U = 0.07$  i  $J/U = 0.05$  występuje różne zachowanie się  $1/T_1$  w niskich temperaturach. Jak napisaliśmy powyżej w pierwszym przypadku występuje zależność wykładnicza a w drugim potęgowa. Zauważmy dodatkowo, że we wszystkich czterech przypadkach nie występuje pik koherencji przy przejściu do fazy  $d$  w  $T'_{RVB}$ . Podobne zachowanie się szybkość relaksacji spinowo-sieciowej zostało zaobserwowane w nadprzewodnikach ciężkofermionowych [54] i wysokotemperaturowych [55].

W fazie  $uRVB$  otrzymaliśmy, że występują znaczne odstępstwa od prawa Korringi  $1/T_1 \sim T$  [56]. Jak wcześniej pisaliśmy dla przypadku  $\delta = 0$  zmianie  $J_D/t$  towarzyszy zmiana skali temperatury zgodnie ze wzorem  $T = T(J_D/t = 1) J_D/t$ , przy takiej samej zmianie parametrów  $\Delta$  oraz  $\mu_f$ . Względem przeskalowanej osi temperatury spowoduje to następującą zmianę czasu relaksacji  $T_1 = T_1(J_D/t = 1) J_D/t$ . Zatem zmniejszenie w ten sposób skali temperatury nie sprawi, że stosunek Korringi  $1/T_1 T$  będzie niezależny od temperatury. Co oznacza, że w dowolnie niskich temperaturach będzie występować odstępstwo od prawa Korringi. Jest to związane z tym, że przejście do fazy  $uRVB$  występuje w zbyt wysokich temperaturach, w porównaniu z  $J_D/t$ .

We wszystkich przypadkach w fazie  $uRVB$ , wraz ze zbliżaniem się do  $T_D$  ( $T_f$ ) występuje silny wzrost  $1/T_1$ . Zachowanie się takie  $1/T_1$  łatwo można otrzymać jeśli skorzystać ze wzoru:  $\delta((t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)(\gamma_{\mathbf{p}} - \gamma_{\mathbf{r}})) = \delta(\gamma_{\mathbf{p}} - \gamma_{\mathbf{r}}) / (t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)$ . Wynika z tego, że  $1/T_1$  zmierza do nieskończoności gdy  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  zmierzają do zera. Zjawisko to nie występuje, jeśli uwzględnić bardziej dokładny przypadek, gdy  $E_n - E_m \neq 0$ . Ponieważ  $\Delta_b$  i  $\Delta_f$  zmierzają do zera to w pewnym momencie stają się porównywalne z różnicą odpowiednich energii własnych sieci jąder i założenie  $E_n - E_m = 0$  przestaje być słuszne. Otrzymujemy, że  $\gamma_{\mathbf{r}} - \gamma_{\mathbf{p}} = (E_n - E_m) / (t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)$  wraz ze zmniejszaniem  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  zaczyna być spełnione w coraz to mniejszym obszarze kwazipędów. Ostatecznie prowadzi to do tego, że  $1/T_1$  zmierza do



zera gdy  $8(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)$  zmierza do pewnej bardzo małej wielkości równej najmniejszej z różnic energii stanów jądrowych  $|E_n - E_m|$  występujących w (4.42).

W celu sprawdzenia słuszności założenia  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j$  w (4.42) rozpatrzyliśmy wkład do licznika pochodzący od najbliższych sąsiadów. Wkłady od dalszych sąsiadów są dużo mniejsze. Otrzymaliśmy, że do  $1/T_1$  danego przez (4.45) musi być dodane wyrażenie, które ma postać taką, że pierwsze dwa składniki w kwadratowym nawiasie w (4.45) są przemnożone przez  $\frac{2}{4.65891} \cos r_x \cos p_x$  a trzeci przez  $\frac{16}{5} \frac{1}{4.65891} \cos r_x \cos p_x$ . Jak się należało spodziewać [51] otrzymujemy małą poprawkę do  $1/T_1$  w wysokich temperaturach rzędu  $10^{-1}/T_1$  a w niskich jeszcze mniejszą. Zatem nie wpływa to na jakościowy opis szybkości relaksacji spinowo-sięciowej.

## 4.6. Przypadek trójwymiarowy

W tym podrozdziale rozpatrzmy trójwymiarowy przypadek hamiltonianu (4.14). Dzięki temu pojawi się możliwość kondensacji bozonów. Zakładamy, tak jak w przypadku dwuwymiarowym, że występuje tylko parowanie w stanie spinowym trypletowym a parametr  $RVB$  jest równy:

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathbf{k}1} &= \Delta_1 (e^{i\alpha_x} \cos k_x + e^{i\alpha_y} \cos k_y + e^{i\alpha_z} \cos k_z), \\ \Delta_{\mathbf{k}-1} &= \Delta_{-1} (e^{i\theta_x} \cos k_x + e^{i\theta_y} \cos k_y + e^{i\theta_z} \cos k_z), \\ \Delta_{\mathbf{k}0} &= \Delta_0 (e^{i\phi_x} \cos k_x + e^{i\phi_y} \cos k_y + e^{i\phi_z} \cos k_z),\end{aligned}\tag{4.47}$$

gdzie przyjmujemy dla uproszczenia, że  $\Delta_1^2 = \Delta_{-1}^2 = \Delta_0^2 = \frac{1}{2}\Delta^2$ . Zakładamy także, że nie występuje rozszczepienie energii wzbudzeń  $\lambda_{\mathbf{k}}$  danej przez (4.19) i (4.20), czyli  $\zeta_{\mathbf{k}} = 0$ . Prowadzi to do 8 niezależnych warunków na fazy w (4.47), przy wspólnym warunku  $\theta_{x,y,z} = 2\phi_{x,y,z} - \alpha_{x,y,z} + (2n_{x,y,z} + 1)\pi$ , gdzie  $n_{x,y,z}$  są liczbami całkowitymi. Wybieramy taką postać  $\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \vartheta_{\mathbf{k}}}$ , która ma prostą analogię do dwuwymiarowego przypadku, czyli gdy parametr przerwy  $\vartheta_{\mathbf{k}}$  jest następujący:

$$\begin{aligned}\vartheta_{\mathbf{k}} &= \Delta^2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + \cos^2 k_z + 2 \cos \alpha_1 \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2 \cos \alpha_2 \cos k_x \cos k_z + 2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2) \cos k_y \cos k_z),\end{aligned}$$

gdzie  $\alpha_1 = \alpha_x - \alpha_y$  oraz  $\alpha_2 = \alpha_x - \alpha_z$ . Powyższa postać parametru przerwy jest możliwa, gdy odpowiednie fazy spełniają równości:  $\phi_{x,y} = \phi_z + \alpha_{x,y} - \alpha_z + 2m_{x,y}\pi$  i zawiera w sobie większość powyższych przypadków.

Ponieważ w trzech wymiarach dla struktury sc liczba najbliższych sąsiadów wynosi  $z_0 = 6$ , to energia swobodna (4.22) po uczynionych założeniach jest teraz dana przez:

$$F/N = -\frac{4k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(2 \cosh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2)) + \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \omega_{\mathbf{k}}}) + \frac{3\Delta^2}{2J_B} + 6J_0 \Delta_f^2 + 6t\Delta_b \Delta_f - \lambda \delta - \mu_f (1 + \delta). \quad (4.48)$$

Tak jak wcześniej rozwiązanie dające najmniejszą wartość energii swobodnej będzie rozwiązaniem fizycznym.

#### 4.6.1. Równania na minimum energii swobodnej

Różniczkując energię swobodną (4.48) względem potencjału chemicznego  $\mu_f$  dostajemy:

$$1 - \delta = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2) \right).$$

Pochodna względem mnożnika Lagrange'a  $\lambda$  prowadzi do:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1}.$$

Różniczkując względem  $\Delta_b$  dostajemy:

$$3\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2). \quad (4.49)$$

Następnym równaniem wynikającym z różniczkowania energii swobodnej względem  $\Delta_f$  oraz z (4.49) jest:

$$6\Delta_b = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \omega_{\mathbf{k}}} - 1}.$$

Kolejne równanie wynika z różniczkowania względem  $\Delta$ :

$$3\Delta = \frac{2J_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\vartheta_{\mathbf{k}}/\Delta}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2).$$

Z różniczkowania po  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  dostajemy odpowiednio:

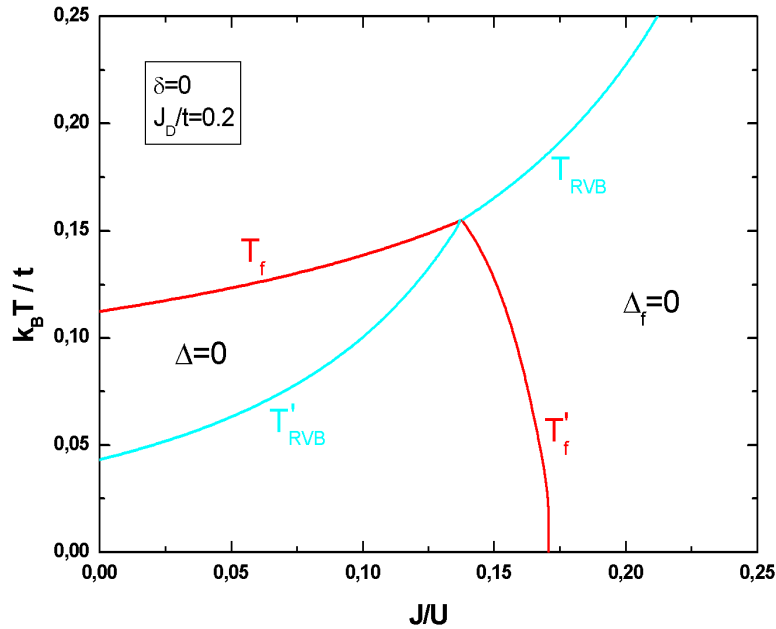
$$0 = \Delta \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sin \alpha_1 \cos k_x \cos k_y + \sin(\alpha_1 - \alpha_2) \cos k_y \cos k_z}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2),$$

$$0 = \Delta \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sin \alpha_2 \cos k_x \cos k_z - \sin(\alpha_1 - \alpha_2) \cos k_y \cos k_z}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2).$$

#### 4.6.2. Najprostszy przypadek: $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$

Rozpatrzmy tylko najprostszy przypadek  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , gdyż jest on najlepszym wstępem do zrozumienia przypadków bardziej skomplikowanych, gdy parametry  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  przyjmują dowolne wartości. Przypadek  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$  jest dlatego najprostszy, gdyż zamiast całkować po trójwymiarowych kwazipędach można całkować po energii pasmowej  $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)$ , dla której znana jest przybliżona gęstość stanów  $\rho(\omega)$  dana równaniem (4.12). Otrzymujemy, że temperatury  $T_{RVB}$  i  $T_D$ , podobnie jak dla przypadku dwuwymiarowego, są dane wzorami (4.31) i (4.32) po przemnożeniu ich prawej strony przez  $\frac{1}{6} \int_{-6}^6 \omega^2 \rho(\omega) d\omega$ . Dokładne rachunki dają, że wyrażenie to jest równe 1, ale do jego wyliczenia użyliśmy przybliżonej gęstości stanów (4.12), żeby otrzymać zgodność z rozwiązaniami, dla których już nie da się wyliczyć dokładnie całek.

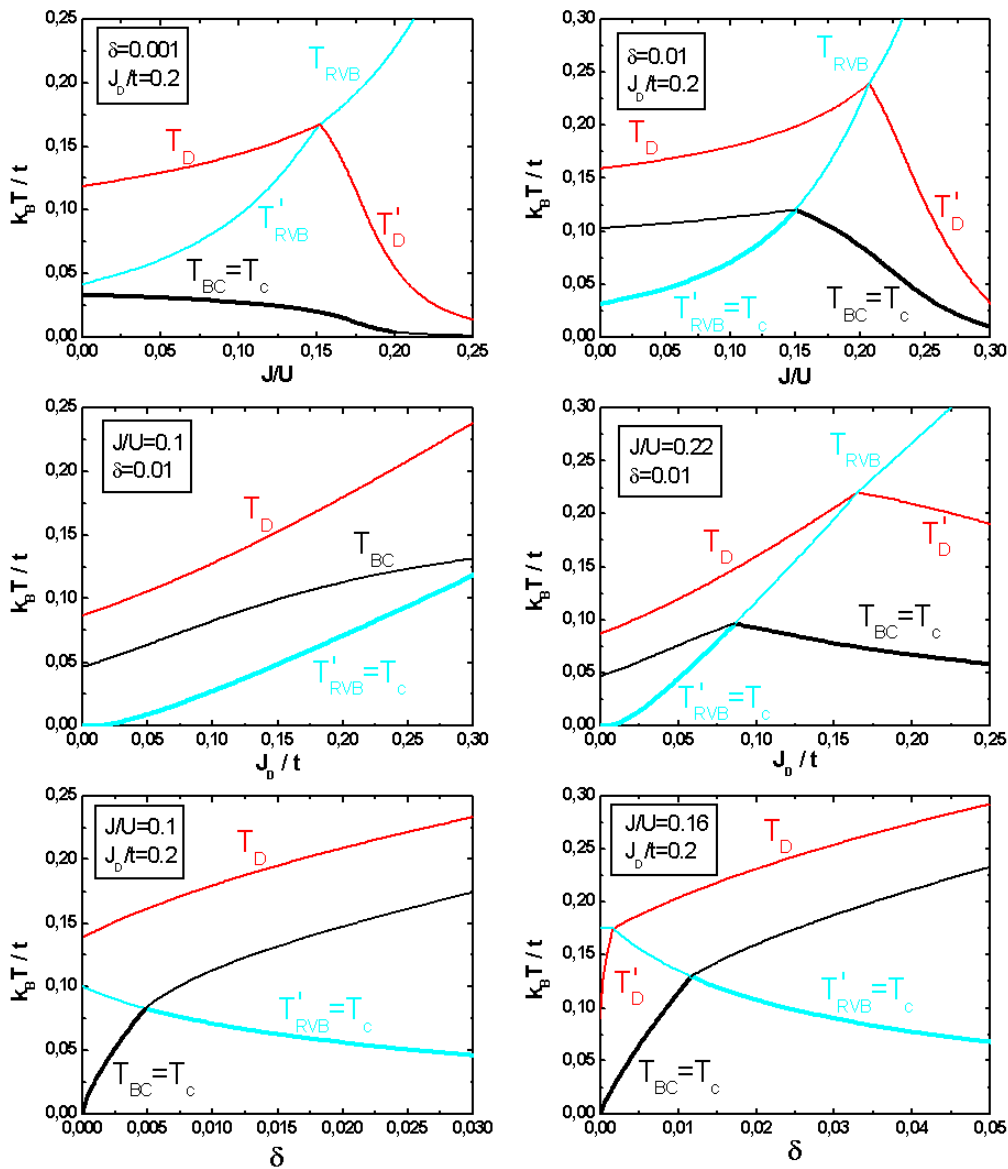
W przypadku izolatora, czyli gdy  $\delta = 0$  otrzymaliśmy podobny diagram fazowy jak w przypadku dwuwymiarowym. Jest on przedstawiony na rys. 4.13, gdzie wszystkie przejścia pomiędzy fazami są ciągłe. Jeśli nie brać pod uwagę różnicy faz, jaka występuje pomiędzy obydwojma przypadkami poniżej  $T_{RVB}$  i  $T'_{RVB}$ , to jedyna różnica jest w zależności temperatury  $T'_f$  od  $J/U$ . W przypadku dwuwymiarowym wraz ze wzrostem  $J/U$  temperatura  $T'_f$



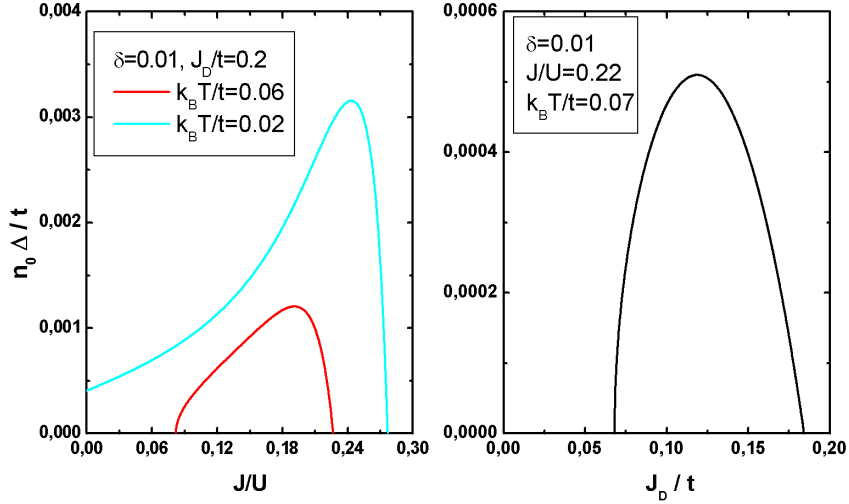
Rys. 4.13. Diagram fazowy w trzech wymiarach dla  $\delta=0$  i  $J_D/t=0.2$ .

rośnie, natomiast w trójwymiarowym przypadku maleje. W obu przypadkach przedział  $J/U$ , w którym istnieje  $T'_f$  jest mały. Wynika stąd, że gdyby rozpatrzyć zetową składową całki przeskoku odpowiednio bliską zeru otrzymalibyśmy w trzech wymiarach podobny przebieg  $T'_f$  jak i w dwu wymiarach.

W przypadku gdy pojawiają się holony, czyli gdy  $\delta > 0$ , pojawia się także temperatura kondensacji bozonów  $T_{BC}$ . Została ona przedstawiona czarną linią na rys. 4.14. Tak jak to było dla  $\delta = 0$ , parametry opisujące stan układu przy przejściach pomiędzy fazami są ciągle także w tym przypadku. Jak napisaliśmy we wstępie do podrozdziału 4.4 parametrem, który



Rys. 4.14. Diagramy fazowe dla przypadku trójwymiarowego w zależności od  $J/U$ ,  $J_0/t$  i  $\delta$ .



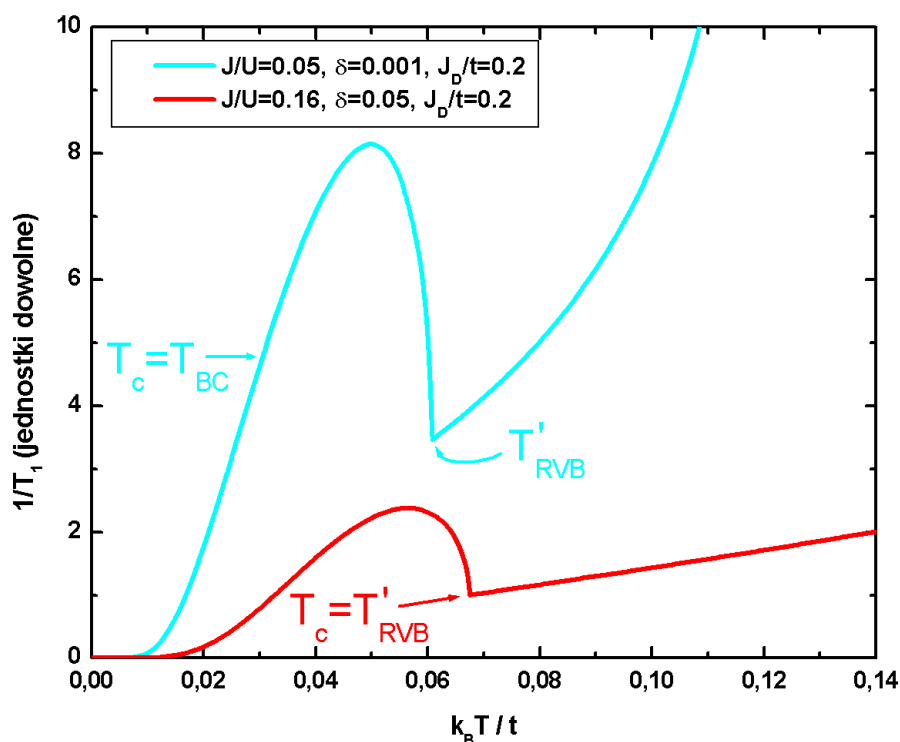
Rys. 4.15. Zależność  $n_0 \Delta / t$  od oddziaływań  $J/U$  i  $J_D/t$ .

decyduje o tym, że układ jest nadprzewodnikiem jest  $\langle b_i b_j \rangle \langle B_{ijm}^\dagger \rangle$ . Parametr ten jest różny od zera tylko wtedy gdy temperatura, w której znajduje się układ jest mniejsza niż  $T_{BC}$  i  $T'_{RVB}$ . Zatem temperatura krytyczna fazy nadprzewodzącej  $T_c$  jest określona przez mniejszą z temperatur  $T_{BC}$  i  $T'_{RVB}$ . Obszar powyżej  $T_{BC}$ , w którym  $\Delta_f \neq 0$  (czyli też  $\Delta_b \neq 0$ ) i  $\Delta = 0$  tak jak to było w przypadku dwuwymiarowym, w którym nie występowała kondensacja bozonów jest nazywany jednorodnym stanem  $RVB$  albo dziwnym metalem [50]. Nazwa dziwny metal wiąże się z nietypowymi własnościami jakie występują w stanie normalnym nadprzewodników wysokotemperaturowych, które się przejawiają między innymi w oporności zależnej od temperatury liniowo oraz zależnym od temperatury współczynnikiem Halla [30, 57]. Poniżej  $T_{BC}$  ale powyżej  $T'_{RVB}$  występuje ciecz Fermiego. Natomiast powyżej  $T_{BC}$  i poniżej  $T'_{RVB}$  występuje stan  $RVB$ . W pozostałych przypadkach, powyżej  $T_D$  i  $T'_D$  mamy do czynienia ze zlokalizowanymi spinonami i holonami. Podobnie jak to mieliśmy w przypadku dwuwymiarowym  $T'_D$  jest zawsze różne od zera w przeciwieństwie do  $T'_f$  i ma zachowanie asymptotyczne ze wzrostem  $J/U$ . Jeśli się przyjrzeć odpowiednim diagramom fazowym zależnym od oddziaływań  $J/U$  i  $J_D/t$ , to można zauważyć, że wzrost oddziaływania powoduje najpierw wzrost temperatury krytycznej  $T_c$ , a następnie, dla większych wartości oddziaływania, jej spadek. Zauważmy, że dla zwykłej teorii BCS, wzrost oddziaływania powoduje zawsze wzrost temperatury krytycznej [10]. Obniżanie się temperatury krytycznej jest spowodowane, zmniejszaniem się  $T_{BC}$  dla dużych wartości oddziaływania, co z kolei jest

związane ze zbliżaniem się do stanu zlokalizowanych holonów, dla których energia nie zależy już od kwazipędu i jest równa  $\lambda$ , co oznacza, że obsadzenia wszystkich stanów są jednakowe i równe  $\delta/N$ , zatem nie przyjmują wartości makroskopowych. Wpływ takiego zachowania się  $T_c$  na zależność parametru  $\langle b_i b_j \rangle \left| \langle B_{ijm}^\dagger \rangle \right| \sim n_0 \Delta/t$  od  $J/U$  i  $J_D/t$ , został przedstawiony na rys. 4.15. Jak widać parametr, który decyduje o tym, czy w układzie znajdują się pary Coopera czy też nie, wraz ze wzrostem oddziaływania pojawia się i/lub zaczyna rosnać, by dla dostatecznie dużych wartości oddziaływań zniknąć.

Zauważmy dalej, że ciepło właściwe w niskich temperaturach dla spinonów zachowuje się jak  $\exp(-\Delta_{eff}/k_B T)$ , gdyż w energii wzbudzeń występuje przerwa. W przypadku holonów w niskich temperaturach poniżej  $T_{BC}$  ciepło właściwe ma zależność od temperatury  $T^{3/2}$ . Oznacza to, że w dostatecznie niskich temperaturach będzie występował tylko wkład od holonów.

Wyliczymy teraz szybkość relaksacji spinowo-sieciowej  $1/T_1$ . W przypadku trójwymiarowym hamiltonian oddziaływania nadsubtelnego jest taki sam jak hamiltonian wyliczony



Rys. 4.16. Zależności szybkości relaksacji spinowo-sieciowej  $1/T_1$  od temperatury  $k_B T/t$  w trzech wymiarach dla  $J/U=0.05$  i  $\delta=0.001$  oraz dla  $J/U=0.16$  i  $\delta=0.05$  przy  $J_D/t=0.2$ . W obydwu przypadkach w niskich temperaturach występuje zależność  $\exp(-\Delta_{eff}/k_B T)$ .

dla przypadku dwuwymiarowego dany przez (4.40), gdyż opisuje on tylko oddziaływanie jednowęzłowe. Jedyna różnica jest taka, że suma po węzłach i kwazipędach jest przeprowadzona w trójwymiarowych przestrzeni rzeczywistej i pierwszej strefie Brillouina. Tak jak to było w dwóch wymiarach założenie  $\Delta_1 = \Delta_{-1} = \Delta$  oraz  $\Delta_0 = 0$  prowadzi do takiego samego wyniku na minimum energii swobodnej  $F$ . Zatem można zastosować tę samą transformację Bogolubowa. Jedyna różnica jest związana z oddziaływaniem dipolowym momentów magnetycznych jąder, dla których parametr  $f_{\alpha\eta}^{ij}$  występujący w hamiltonianie (4.43) nie zawiera delt Kroneckera  $\delta_{\alpha z}$  i  $\delta_{\eta z}$  w definicji (4.44) tego parametru, gdyż wektory  $\mathbf{R}_i$  wskazujące na jądra mają teraz także zetową składową. W wyniku tego ślady  $Tr([\mathcal{H}_{dd}, I_{iw}]^2)$  są jednakowe dla każdego  $w = x, y$  i  $z$ . Prowadzi to do następującej postaci na szybkość relaksacji  $1/T_1$ :

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{rp}} \left\{ 3 \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{r}}}{\lambda_{\mathbf{p}} \lambda_{\mathbf{r}}} \right) + \frac{\Delta_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{r}}}{\lambda_{\mathbf{p}} \lambda_{\mathbf{r}}} \right\} \frac{1}{\cosh^2(\beta \lambda_{\mathbf{p}}/2)} \delta(\lambda_{\mathbf{r}} - \lambda_{\mathbf{p}} \pm \hbar \omega_0),$$

gdzie już nie można założyć, że energia Zeemana  $\hbar \omega_0 = 0$ , gdyż otrzymalibyśmy rozbieżną całkę. Rozbieżność ta związana by była z tym, że po przejściu do całkowania po  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$  otrzymalibyśmy w mianowniku wyrażenie  $\omega^2 - \lambda_{\min}^2$ , gdzie  $\lambda_{\min}$  jest minimalną wartością  $\lambda_{\mathbf{k}}$ . Łatwo także można zauważyć, że z dobrą dokładnością  $1/T_1$  nie zależy od znaku  $\pm \hbar \omega_0$ , gdyż  $\beta \hbar \omega_0$  jest wielkością bardzo małą [51]. W powyższym wyrażeniu parametr  $\Delta_{\mathbf{p}} = \Delta \gamma_{\mathbf{p}}/2$ . Stosując gęstość stanów  $\rho(\omega)$  dla  $\omega = \gamma_{\mathbf{k}}$  daną przez (4.12) sumę po kwazipędach można zamienić na całkę po  $\omega$ , a następnie po zamianie zmiennych  $\epsilon = \sqrt{((t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)\omega + \mu_f)^2 + \Delta^2\omega^2/4}$  można wyciągnąć deltę Diraca. W naszych obliczeniach przyjęliśmy, że  $\hbar \omega_0/t = 10^{-4}$ . Wyniki dla przypadków  $J/U = 0.05$  i  $\delta = 0.001$  oraz  $J/U = 0.16$  i  $\delta = 0.05$  przy  $J_D/t = 0.2$  zostały przedstawione na rys. 4.16. W przeciwieństwie do ciepła właściwego największy wkład do szybkości relaksacji pochodzi od spinonów, co powoduje, że w niskich temperaturach występuje tylko zależność  $\exp(-\Delta_{eff}/k_B T)$ . Dla pierwszego przypadku otrzymaliśmy  $\Delta_{eff}/t = 0.0615$  ( $k_B T_c/t = k_B T_{BC}/t = 0.0308$ ,  $k_B T'_{RVB}/t = 0.0608$ ), natomiast dla drugiego  $\Delta_{eff}/t = 0.0897$  ( $k_B T_c/t = k_B T'_{RVB}/t = 0.0675$ ,  $k_B T_{BC}/t = 0.2335$ ). Dla przypadku  $J/U = 0.16$  w fazie cieczy Fermiego widać bardzo dobrze występowanie prawa Korringa. Natomiast dla  $J/U = 0.05$  w fazie  $uRVB$ , czyli powyżej  $T'_{RVB}$  prawo to już nie jest spełnione. Tak samo dla  $J/U = 0.16$  w pobliżu przejścia do  $uRVB$  w  $T_{BC}$  pojawia się odstępstwo od tego prawa w postaci szybkiego wzrostu  $1/T_1$ . Tak jak to było w dwóch wymiarach wzrost ten jest związany ze zbliżaniem się do stanu zlokalizowanych spinonów i holonów przy parametrze  $RVB$  równym zero.

## 5. Dalsze przypadki uogólnionych hamiltonianów efektywnych

W rozdziale tym przedstawimy dalsze możliwe zastosowania zdiagonalizowanego uogólnionego hamiltonianu Hubbarda (2.12) oraz ogólnej postaci operatorów projekcji nie tylko do stanów podwójnie obsadzonych. Wyliczymy zatem poprawkę wyższego rzędu do hamiltonianu (2.18). Wyprowadzimy także uogólnione hamiltoniany efektywne dane przez (2.11), przy wypełnieniach  $1 \leq n \leq 2$  oraz  $2 \leq n \leq 3$ . Jak się okaże hamiltoniany te nie będą już miały takiej prostej postaci jak dla przypadku  $n \leq 1$ , ale nadal będzie można wprowadzić operatory, dzięki którym będą się one składać z wyrażeń typu  $B^\dagger B$ . Rozpatrujemy te zagadnienia na końcu rozprawy, gdyż nie będziemy badać termodynamiki układu, zwrócimy jedynie uwagę na to, jakich można użyć przybliżonych metod, aby zbadać jego stan.

### 5.1. Poprawka wyższego rzędu dla wypełnienia pasma $n \leq 1$

Zanim przejdziemy do wyliczenia poprawki wyższego rzędu do hamiltonianu (2.18) rozpatrzmy najpierw przypadek ogólny, w którym nic nie zakładamy o liczbie elektronów. W celu wyprowadzenia tej poprawki należy zatem powrócić do transformacji kanonicznej (2.5) i rozpatrzeć wkład rzędu  $\varepsilon^3$ . Skorzystamy tutaj z następującego rozwinięcia:

$$e^{tX} Y e^{-tX} = Y + t[X, Y] + \frac{t^2}{2!} [X, [X, Y]] + \frac{t^3}{3!} [X, [X, [X, Y]]] + \dots,$$

oraz z równania (2.7). Otrzymujemy poprawkę trzeciego rzędu  $\tilde{\mathbb{H}}(1)_3$  do hamiltonianu (2.6) daną następującym wzorem:

$$\tilde{\mathbb{H}}(1)_3 = -\frac{1}{3} (S^2 \mathbb{H}_1 + \mathbb{H}_1 S^2 - 2S \mathbb{H}_1 S).$$

Działając z obu stron operatorem  $P_0$ , który odpowiada najniższemu podpasmu oraz korzystając z (2.9) i (2.10) otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$P_0 \tilde{\mathbb{H}}(1)_3 P_0 = \sum_{0 \neq k \neq m \neq 0} \frac{1}{(E_0 - E_k)(E_0 - E_m)} P_0 \mathbb{H} P_k \mathbb{H} P_m \mathbb{H} P_0, \quad (5.1)$$

Przy wyprowadzaniu powyższego wzoru pojawiły się wyrazy zawierające wyrażenie  $1/(E_k - E_m)$ , zatem należy założyć, że  $|E_k - E_m|$  jest dużo większe od szerokości odpowiednich podpasm.

Załóżmy teraz, że  $n \leq 1$ , wtedy najniższemu podpasmu odpowiada operator projekcji  $P^1$  dany przez (2.16). Z postaci powyższej poprawki wynika, że operatorom  $P_k$  i  $P_m$



odpowiadają operatory projekcji do stanów podwójnie obsadzonych na jednym węźle. Zatem operator projekcji  $P_k$  jest dany następującym wzorem:

$$P_k = \sum_{\gamma_k} P_{\gamma_k}^2, \text{ dla } |E_{\gamma_k} - E_{\gamma'_k}| \ll |t_{ij}^{\alpha\beta}|,$$

gdzie dla  $k \neq k'$  zakładamy, że zbiory liczb  $\{\gamma_k\}$  i  $\{\gamma_{k'}\}$  są rozłączne oraz, że jest spełniony następujący warunek:  $|E_{\gamma_k} - E_{\gamma_{k'}}| \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Oprócz tego spełniony jest także warunek  $E_\gamma \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Zatem (5.1) ma teraz postać:

$$\mathcal{H}_3 = P^\dagger \tilde{\mathbb{H}}(1)_3 P^1 = \sum_{k \neq m} \frac{1}{E_{\gamma_k} E_{\gamma_m}} \sum_{\gamma_k, \gamma_m} P^1 \mathbb{H} P_{\gamma_k}^2 \mathbb{H} P_{\gamma_m}^2 \mathbb{H} P^1, \quad (5.2)$$

gdzie  $E_{\gamma_k}$  oznacza średnią wartość energii po zbiorze  $\{\gamma_k\}$ .

Wstawiając za  $P_\gamma^2$  ze wzoru (2.16) otrzymujemy następującą postać poprawki (5.2) już bez operatorów  $P^1$ :

$$\mathcal{H}_3 = \sum_{k \neq m} \frac{1}{E_{\gamma_k} E_{\gamma_m}} \sum_{\gamma_k, \gamma_m} \sum_{j \neq r \neq p \neq i \neq p} B_{ij\gamma_k}^\dagger A_{pj}^{\gamma_m \gamma_k} B_{rp\gamma_m}, \quad (5.3)$$

gdzie operator  $A_{pj}^{\gamma_m \gamma_k}$  jest dany przez:

$$A_{pj}^{\gamma_m \gamma_k} = 8 (\mathbf{a}_p^\dagger)^T \mathbf{s}_{\gamma_m} \mathbf{t}_{pj}^* \mathbf{s}_{\gamma_k}^* \mathbf{a}_j.$$

Poprawka powyższa opisuje mieszanie się różnych stanów par elektronowych. Wprowadzenie jej do hamiltonianu (2.18) może przyczynić się do powstania nadprzewodnictwa, w którym pary będą występować w spinowych stanach trypletowych i singletowych. Zauważmy, że w oddziaływaniu powyższym znaczenie mają między innymi znaki elementów macierzo- wych  $\mathbf{s}_{\gamma_m} \mathbf{t}_{pj}^* \mathbf{s}_{\gamma_k}^*$ , gdyż mogą decydować o tym czy oddziaływanie jest przyciągające czy odpychające. Na przykład, jeśli rozpatrzeć przypadek gdy  $\mathbf{t}_{pj} = t_{pj} \mathbf{1}$ , oraz podstawić, za  $\mathbf{s}_{\gamma_m}$  i  $\mathbf{s}_{\gamma_k}$  odpowiednio macierze  $\mathbf{s}_1$  i  $\mathbf{s}_2$  dane przez (3.3) otrzymamy, że  $\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2$  ma dwa elementy macierzowe jednakowe i ujemne. Zauważmy jeszcze, że podstawienie zamiast  $\mathbf{s}_1$  macierzy  $\mathbf{s}_{-1}$  daje w wyniku macierz z dwoma dodatnimi elementami, mimo to symetria hamiltonianu względem zmiany znaku składowej spinu elektronu jest zachowana gdyż  $B_{ij2}$  dane przez (3.4) po takiej zamianie przechodzi w  $-B_{ij2}$ , dzięki temu  $B_{ij1}^\dagger A_{pj}^{21} B_{rp2}$  przechodzi w  $B_{ij-1}^\dagger A_{pj}^{2,-1} B_{rp2}$ .

Uwzględniając poprawkę trzeciego rzędu należy zauważyć, że w drugim rzędzie występuje wyrażenie, które przyjmuje wartości pomiędzy  $1/(E_\gamma \pm W)$ , gdzie  $W$  jest szerokością

odpowiednich podpasm. Zakładając, że  $E_\gamma \gg W$  przybliżyliśmy je  $1/E_\gamma$ . Uwzględnienie następnego wyrazu w szeregu Taylora prowadzi do wyrażenia  $\mp W/E_\gamma^2$ , które jest takiego samego rzędu co poprawka trzeciego rzędu (5.3). Na szczęście poprawka  $\mp W/E_\gamma^2$  zmienia tylko nieznacznie wartość oddziaływania w drugim rzędzie, co nie zmienia jakościowego opisu.

Zauważmy dodatkowo, że poprawka w każdym rzędzie, przy założeniu, że rozpatrujemy tylko wirtualny przeskok elektronów z najniższego podpasma do wyższych i z powrotem jest takiej samej postaci jak (5.3). Czyli zawiera operator anihilacji stanu dwucząstkowego  $B_{rpp\gamma}$ , operatory odpowiadające przejściom pomiędzy różnymi podpasмами i na końcu operator kreacji  $B_{ij\gamma'}^\dagger$ .

## 5.2. Uogólniony hamiltonian efektywny dla wypełnienia pasma $1 \leq n \leq 2$

Dla  $n > 1$  położenia na osi energii najniższego jak i wyższych podpasm zależą istotnie od  $n$ , ze względu na duże wartości oddziaływania kulombowskiego elektronów, zatem można powiedzieć, że dla różnych  $n$  mamy różne podpasma. Dlatego w tym jak i w następnym podrozdziale mówiąc o podpasmach będziemy mieli na myśli podpasma odpowiadające pewnemu ustalonemu  $n$ . Ponieważ  $1 \leq n \leq 2$ , to w najniższym podpaśmie Hubbarda będą występować tylko stany pojedynczo i podwójnie obsadzone. Rozpatrujemy przypadek, gdy liczba stanów jednocząstkowych na węzle (numerowanych przez  $\alpha, \beta, \eta$  itd.), oznaczona wcześniej przez  $d$ , jest większa od 3, czyli nie dotyczy to jednopasmowego modelu Hubbarda, mimo to hamiltonian efektywny odpowiadający temu modelowi też można tu otrzymać odrzucając odpowiednie wyrazy z hamiltonianu efektywnego, który wyprowadzimy poniżej. Załóżmy, że zbiorowi indeksów  $\gamma$  oznaczonego przez  $\{\gamma_0\}$  odpowiadają jednakowe energie własne  $E_{\gamma_0}$  stanów dwucząstkowych na węzle atomowej części uogólnionego modelu Hubbarda (2.12). Załóżmy także, iż pozostałe dwucząstkowe, atomowe energie własne  $E_{\gamma_1}$  oznaczone indeksami  $\gamma_1 \notin \{\gamma_0\}$  spełniają równanie  $E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Dodatkowo zakładamy, tak samo jak wcześniej, że  $E_\gamma \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ , dla wszystkich stanów  $\gamma$ . Oznacza to, że stany  $\{\gamma_0\}$  należą do najniższego podpasma, któremu odpowiada operator projekcji:

$$P^{12} = \prod_i P_i^{12} = \prod_i \left( P_i^1 + \sum_{\gamma_0} P_{i\gamma_0}^2 \right).$$

Oznaczmy średnią energię odpowiadającą temu podpasmu przez  $E_{12}$ . Wypiszemy teraz stany oraz operatory projekcji odpowiadające wyższym podpasmom, które występują w hamiltono-

nianie (2.11) i które można otrzymać ze stanów odpowiadających najniższemu podpasmu, w procesie pojedynczego przeskoku elektronu.

1) Jeden stan pusty na węźle, pozostałe stany pojedynczo lub podwójnie obsadzone w stanach  $\gamma_1$  lub  $\{\gamma_0\}$ . Zatem stan ten odpowiada przypadkowi, gdy w układzie występuje dodatkowy stan podwójnie obsadzony. Operatory projekcji dla całego układu, które rzutują dowolny stan na te stany i różnice średnich energii odpowiednich podpasm są następujące:

$$\begin{aligned} P_{\gamma_1}^{20} &= \sum_{i \neq j} P_i^0 P_{j\gamma_1}^2 \prod_{k \neq i,j} P_k^{12}, \\ P_0^{20} &= \sum_i P_i^0 \prod_{k \neq i} P_k^{12}, \\ E_{\gamma_1}^{20} - E_{12} &= E_{\gamma_1}, \\ E_0^{20} - E_{12} &= E_{\gamma_0}. \end{aligned}$$

2) Następny operator projekcji odpowiada podpasmu, które różni się od najniższego podpasma tym, że zamiast stanu należącego do  $\{\gamma_0\}$  pojawia się stan  $\gamma_1$ . Zatem otrzymujemy:

$$\begin{aligned} P_{\gamma_1}^{21} &= \sum_i P_{i\gamma_1}^2 \prod_{k \neq i} P_k^{12}, \\ E_{\gamma_1}^{21} - E_{12} &= E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0}. \end{aligned}$$

3) Kolejny stan odpowiada przypadkowi, gdy w układzie występuje jedno potrójne obsadzenie, które oznaczmy, tak samo jak w podrozdziale 2.4 indeksem  $\chi$ . Niech  $P_{i\chi}^3$  będzie operatorem projekcji (dokładną jego postać podamy poniżej), który rzutuje dowolny stan na węźle na potrójnie obsadzony stan  $\chi$ . Otrzymujemy operator projekcji dla całego układu oraz odpowiednią różnicę energii następujące:

$$\begin{aligned} P_{\chi}^{31} &= \sum_i P_{i\chi}^3 \prod_{k \neq i} P_k^{12}, \\ E_{\chi}^{31} - E_{12} &= E_{\chi} - 2E_{\gamma_0}, \end{aligned}$$

gdzie  $E_{\chi}$  jest energią własną atomowej części hamiltonianu (2.12) odpowiadającą ortonormalnym potrójnie obsadzonym stanom własnym na węźle  $\chi$ . Nowo wprowadzone operatory projekcji, odnoszące się do węzła  $i$ , są dane następująco:

$$\begin{aligned} P_{i\chi}^3 &= P_{i\chi}^{\dagger} P_{i\chi}, \\ P_{i\chi}^{\dagger} &= \sum_{\alpha\beta\varepsilon} t_{\chi\alpha\beta\varepsilon} a_{i\alpha}^{\dagger} a_{i\beta}^{\dagger} a_{i\varepsilon}^{\dagger} \prod_{\eta \neq \alpha, \beta, \varepsilon} (1 - n_{i\eta}), \end{aligned}$$

gdzie parametry  $t_{\chi\alpha\beta\epsilon}$  są równe odpowiednim parametrom występującym w trzycząstkowych stanach własnych, danych przez następujące równanie:

$$|i\chi\rangle = \sum_{\alpha\beta\epsilon} t_{\chi\alpha\beta\epsilon} a_{i\alpha}^\dagger a_{i\beta}^\dagger a_{i\epsilon}^\dagger |0\rangle.$$

Przypominamy, że spełniają one warunki:  $t_{\chi\alpha\beta\epsilon} = -t_{\chi\beta\alpha\epsilon} = -t_{\chi\alpha\epsilon\beta}$  oraz następujący warunek wynikający z żądania ortonormalności tych stanów:

$$\sum_{\alpha\beta\epsilon} t_{\chi\alpha\beta\epsilon}^* t_{\chi'\alpha\beta\epsilon} = \frac{1}{3!} \delta_{\chi\chi'}. \quad (5.4)$$

Z warunku tego wynika, że zachodzą następujące równości:  $P_{i\chi}^3 |i\chi'\rangle = \delta_{\chi\chi'} |i\chi\rangle$  i  $P_{i\chi}^3 P_{i\chi'}^3 = \delta_{\chi\chi'} P_{i\chi}^3$ . Dodatkowo jak łatwo zauważyć operator  $P_{i\chi}^3$  przemnożony przez operator projekcji odpowiadający innej liczbie obsadzeń na węźle  $i$ -tym daje zero.

Równania na  $t_{\chi\alpha\beta\epsilon}$  oraz na energię własną  $E_\chi$ , zależne od  $E_\gamma$  i  $s_\gamma$  są następujące:

$$E_\chi t_{\chi\delta\eta\epsilon} = 2 \sum_{\gamma\alpha\beta} E_\gamma s_{\gamma\alpha\beta}^* (s_{\gamma\eta\epsilon} t_{\chi\alpha\beta\delta} + s_{\gamma\epsilon\delta} t_{\chi\alpha\beta\eta} + s_{\gamma\delta\eta} t_{\chi\alpha\beta\epsilon}).$$

Mnożąc powyższe równanie przez  $6t_{\chi'\delta\eta\epsilon}^*$  i sumując po  $\delta, \eta$  i  $\epsilon$  otrzymujemy:

$$E_\chi \delta_{\chi\chi'} = 36 \sum_{\gamma\alpha\beta\delta\eta\epsilon} E_\gamma s_{\gamma\alpha\beta}^* t_{\chi\alpha\beta\epsilon} s_{\gamma\delta\eta} t_{\chi'\delta\eta\epsilon}^*. \quad (5.5)$$

Korzystając z równań (5.4), (5.5) oraz (2.14), można łatwo pokazać, że  $E_\chi \geq 3E_{\gamma_0}$ . Zatem spełniony jest warunek:  $E_\chi - 2E_{\gamma_0} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Liczba stanów  $|i\chi\rangle$  jest równa  $d(d-1)(d-2)/6$ .

4) Ostatni stan odpowiada przypadkowi, gdy w układzie występują stan potrójnie obsadzony  $\chi$  oraz pusty węzeł, czyli:

$$P_\chi^{30} = \sum_{i \neq j} P_{i\chi}^3 P_j^0 \prod_{k \neq i, j} P_k^{12},$$

$$E_\chi^{30} - E_{12} = E_\chi - E_{\gamma_0}.$$

Korzystając z powyższych operatorów projekcji otrzymujemy hamiltonian efektywny  $P^{12} \mathcal{H} P^{12}$  (równanie (2.11)) już bez operatorów  $P^{12}$  następujący:

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j, \gamma_0, \gamma_0'} P_{i\gamma_0}^\dagger \left( \mathbf{d}_i^T \mathbf{T}_{ij}^{\gamma_0 \gamma_0'} \mathbf{d}_j^\dagger \right) P_{j\gamma_0'} + E_{\gamma_0} \sum_{i\gamma_0} P_{i\gamma_0}^2 -$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i \neq j, \gamma = \gamma_0, \gamma_1} \frac{2}{E_\gamma} B_{ji\gamma}^\dagger B_{j\gamma} - \frac{2}{E_{\gamma_0}} \sum_{j \neq i \neq r \neq j, \gamma_0, \gamma_0'} P_{i\gamma_0}^\dagger B_{jr\gamma_0'}^\dagger B_{ji\gamma_0} P_{r\gamma_0'} - \\
& - \sum_{i \neq j, \gamma_1\beta} \frac{1}{E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0}} C_{ji\gamma_1\beta}^\dagger C_{j\gamma_1\beta} - \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \gamma_1} \frac{1}{E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0}} S_{ri\gamma_1}^\dagger S_{j\gamma_1} - \\
& - \sum_{i \neq j, \chi\alpha} \frac{1}{E_\chi - 2E_{\gamma_0}} V_{ji\chi\alpha}^\dagger V_{j\chi\alpha} - \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \chi} \frac{1}{E_\chi - 2E_{\gamma_0}} X_{ri\chi}^\dagger X_{j\chi} - \\
& - \sum_{i \neq j, \chi} \frac{1}{E_\chi - E_{\gamma_0}} Y_{ji\chi}^\dagger Y_{j\chi},
\end{aligned} \tag{5.6}$$

gdzie  $\mathbf{d}_i$  jest wektorem, którego współrzędnymi są operatory  $d_{i\alpha} = a_{i\alpha} \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - n_{i\beta})$ , oprócz tego wprowadziliśmy także następujące oznaczenia:

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{ij}^{\gamma\gamma'} &= 4\mathbf{s}_\gamma^\dagger \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_{\gamma'}, \\
B_{ji\gamma} &= \sqrt{2} \mathbf{d}_i^T \mathbf{s}_\gamma^\dagger \mathbf{t}_{ij} \mathbf{d}_j, \\
C_{ji\gamma_1\beta} &= \sum_{\gamma_0\alpha} d_{i\alpha} P_{j\gamma_0} T_{ij\alpha\beta}^{\gamma_1\gamma_0}, \\
S_{ji\gamma_1} &= \sum_{\gamma_0} \left( \mathbf{d}_i^T \mathbf{T}_{ij}^{\gamma_1\gamma_0} \mathbf{d}_j \right) P_{j\gamma_0}, \\
Y_{ji\chi} &= \sum_{\gamma_0} P_{i\gamma_0} \left( \mathbf{d}_j^T \mathbf{v}_{ij\chi}^{\gamma_0} \right), \\
v_{ij\chi\beta}^{\gamma_0} &= 6 \sum_{\alpha\eta\omega} t_{ij}^{\alpha\beta} t_{\chi\alpha\eta\omega}^* s_{\gamma_0\eta\omega}, \\
X_{ji\chi} &= \sum_{\gamma_0, \gamma_0'} P_{i\gamma_0} \left( \left( \mathbf{d}_j^\dagger \right)^T \mathbf{u}_{ij\chi}^{\gamma_0\gamma_0'} \right) P_{j\gamma_0'}, \\
V_{ji\chi\alpha} &= \sum_{\gamma_0\gamma_0'} P_{i\gamma_0} P_{j\gamma_0'} u_{ij\chi\alpha}^{\gamma_0\gamma_0'}, \\
u_{ij\chi\alpha}^{\gamma_0\gamma_0'} &= 2 \sum_{\beta} v_{ij\chi\beta}^{\gamma_0} s_{\gamma_0'\beta\alpha},
\end{aligned} \tag{5.7}$$

gdzie jak łatwo zauważyć  $\mathbf{v}_{ij\chi}^{\gamma_0}$  i  $\mathbf{u}_{ij\chi}^{\gamma_0\gamma_0'}$  są wektorami. Które wyrazy występujące w (5.6) jakim odpowiadają wzbudzeniom do wyższych podpasem wynika z odwrotności różnic energii, dlatego nie wymaga to dodatkowych wyjaśnień. Pierwszy wyraz w (5.6) opisuje ruch elektronów w najniższym podpaśmie. Drugi jest równy energii kulombowskiej w stanach podwójnie obsadzonych tego podpasma. Trzeci jest takim samym wyrazem, który się pojawił w przypadku  $n_i \leq 1$  i opisuje dwuwęzłowe oddziaływanie pary elektronów. W czwartym wyrazie w oddziaływaniu bierze udział cztery elektrony. Piąty wyraz opisuje oddziaływanie

trzech elektronów, natomiast szósty czterech. W siódmym składniku oddziałuje cztery elektrony a w ósmym pięć. W ostatnim, dziewiątym wyrazie bierze udział w oddziaływaniu trzy elektrony.

Aby zbadać stan układu opisywanego powyższym hamiltonianem można zastosować metodę bozonów i fermionów pomocniczych wprowadzonych w podrozdziale 2.4. Otrzymamy wtedy, że operatory anihilacji (kreacji) stanów podwójnie obsadzonych odpowiadające operatorowi  $P_{i\gamma_0}$  ( $P_{i\gamma_0}^\dagger$ ) należy zastąpić operatorem anihilacji (kreacji) bozonu  $d_{i\gamma_0}$  ( $d_{i\gamma_0}^\dagger$ ). Z kolei operator anihilacji (kreacji) elektronu  $d_{i\alpha}$  ( $d_{i\alpha}^\dagger$ ) w takiej reprezentacji będzie równy fermionowemu operatorowi anihilacji (kreacji) spinonu  $f_{i\alpha}$  ( $f_{i\alpha}^\dagger$ ). Do hamiltonianu należy dodać wtedy więz dany przez (2.43), natomiast liczbę elektronów w wyrazie z potencjałem chemicznym należy zastąpić równaniem (2.45). W obu wyrażeniach zostawiamy tylko spinony i operatory liczb obsadzeń odpowiednich bozonów. Więz sprawi, że w układzie będą możliwe tylko stany pojedynczo lub podwójnie obsadzone w stanach  $\{\gamma_0\}$ . Jeśli chcemy zastosować powyższy hamiltonian do badania fazy nadprzewodzącej, to zauważmy, że będzie ona występować gdy  $\langle a_{i\alpha}^\dagger a_{j\theta}^\dagger \rangle \approx 4 \sum_{\gamma_0\beta\gamma'_0\beta'} s_{\gamma_0\alpha\beta}^* s_{\gamma'_0\theta\beta'}^* \langle d_{i\gamma_0}^\dagger d_{j\gamma'_0}^\dagger \rangle \langle f_{i\beta} f_{j\beta'} \rangle \neq 0$ , dla odpowiedniego zbioru indeksów  $\alpha$  i  $\theta$ . Zatem, podobnie jak dla przypadku  $n < 1$ , nie tylko parametr  $\langle f_{i\beta} f_{j\beta'} \rangle$  musi być różny od zera ale także  $\langle d_{i\gamma_0}^\dagger d_{j\gamma'_0}^\dagger \rangle$ . Co oznacza, że bozony odpowiadające operatorom  $d_{i\gamma_0}^\dagger$  i  $d_{i\gamma'_0}^\dagger$  muszą znajdować się w kondensacie. Należy jeszcze zauważyć, że w granicznym przypadku gdy  $n \gtrsim 1$  można zaniedbać oddziaływanie bozonów  $d_{i\gamma_0}$  i odrzucić z hamiltonianu (5.6) wyrazy siódmy i ósmy. Natomiast gdy wypełnienie pasma spełnia warunek  $n \lesssim 2$ , to z kolei można zaniedbać oddziaływanie spinonów  $f_{i\alpha}$  i odrzucić wyrazy trzeci, czwarty i szósty.

### 5.3. Uogólniony hamiltonian efektywny dla wypełnienia pasma $2 \leq n \leq 3$

Dla przypadku  $2 \leq n \leq 3$ , zakładamy, że w najniższym podpaśmie będą się znajdować stany podwójnie obsadzone, podobnie jak wcześniej należące do zbioru  $\{\gamma_0\}$  oraz stany potrójnie obsadzone na węźle  $\chi$ , oznaczone przez  $\{\chi_0\}$ , dla których  $E_\chi \equiv E_{\chi_0}$  są jednakowe. O pozostałych stanach potrójnie obsadzonych, oznaczonych przez  $\chi_1$  zakładamy, że spełniają warunki  $E_{\chi_1} - E_{\chi_0} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Operator projekcji dla najniższego podpasma jest następujący:

$$P^{23} = \prod_i P_i^{23} = \prod_i \left( \sum_{\gamma_0} P_{i\gamma_0}^2 + \sum_{\chi_0} P_{i\chi_0}^3 \right).$$

Niech odpowiednia średnia energia w tym podpaśmie wynosi  $E_{23}$ . Z operatora  $P^{23}$  w procesie pojedynczego przeskoku elektronu można otrzymać operatory projekcji, zatem i stany wzbudzone odpowiadające wyższym podpasmom, które pojawiają się w hamiltonianie (2.11), następujące:

1) Pierwsze stany jakie rozpatrzemy odpowiadają przypadkowi, gdy w układzie występuje dodatkowy stan potrójnie obsadzony. Może to być stan  $\chi_1$ . Wtedy stany takie wyprojektywować będzie operator rzutowania dla całego układu oznaczony przez  $P_{\chi_1}^{13}$ . Średnią energię odpowiedniego podpasma oznaczymy przez  $E_{\chi_1}^{13}$ . Może to być także stan należący do  $\{\chi_0\}$ . Wtedy operator projekcji oraz średnią energię dla odpowiedniego podpasma oznaczymy przez  $P_0^{13}$  i  $E_0^{13}$ . Operatory projekcji i różnice energii są następujące:

$$\begin{aligned} P_{\chi_1}^{13} &= \sum_{i \neq j} P_i^1 P_{j\chi_1}^3 \prod_{k \neq i, j} P_k^{23}, \\ P_0^{13} &= \sum_i P_i^1 \prod_{k \neq i} P_k^{23}, \\ E_{\chi_1}^{13} - E_{23} &= E_{\chi_1} - 2E_{\gamma_0}, \\ E_0^{13} - E_{23} &= E_{\chi_0} - 2E_{\gamma_0}. \end{aligned}$$

2) Następne stany wzbudzone są związane z przejściem dwóch stanów  $\gamma_0$  i  $\chi_0$  na dwóch węzłach do odpowiednich stanów  $\chi$  i  $\gamma$  na tych samych węzłach. Możliwa jest wtedy sytuacja gdy w układzie występują stany  $\chi_1$  i  $\gamma_1$ . Odpowiadać jej będą operator projekcji  $P_{\gamma_1\chi_1}^{23}$  i średnia energia podpasma  $E_{\gamma_1\chi_1}^{23}$ . Kolejne, wyższe podpasmo jest związane z występowaniem stanu  $\chi_1$ , podczas gdy stan podwójnie obsadzony należy do  $\{\gamma_0\}$ . Odpowiedni operator projekcji oznaczymy przez  $P_{0\chi_1}^{23}$  a energię  $E_{0\chi_1}^{23}$ . Ostatni stan wzbudzony posiadający wspomniane własności odpowiada przypadkowi, gdy w układzie występuje podwójne obsadzenie w stanie  $\gamma_1$  a stan potrójnie obsadzony należy do zbioru  $\{\chi_0\}$ . W tym przypadku operator projekcji oznaczyliśmy przez  $P_{\gamma_1 0}^{23}$  a energię  $E_{\gamma_1 0}^{23}$ . Wymienione operatory projekcji i różnice energii pomiędzy najniższym podpasmem są następujące:

$$\begin{aligned} P_{\gamma_1\chi_1}^{23} &= \sum_{i \neq j} P_{i\gamma_1}^2 P_{j\chi_1}^3 \prod_{k \neq i, j} P_k^{23}, \\ P_{0\chi_1}^{23} &= \sum_i P_{i\chi_1}^3 \prod_{k \neq i} P_k^{23}, \\ P_{\gamma_1 0}^{23} &= \sum_i P_{i\gamma_1}^2 \prod_{k \neq i} P_k^{23}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\gamma_1\chi_1}^{23} - E_{23} &= E_{\chi_1} + E_{\gamma_1} - E_{\chi_0} - E_{\gamma_0}, \\
E_{0\chi_1}^{23} - E_{23} &= E_{\chi_1} - E_{\chi_0}, \\
E_{\gamma_1 0}^{23} - E_{23} &= E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0}.
\end{aligned}$$

3) Z kolejnymi stanami wzbudzonymi mamy do czynienia, gdy w układzie występuje stan obsadzony na węźle przez cztery elektrony oznaczony przez  $\psi$  oraz stan pojedynczo obsadzony. Oznaczmy przez  $P_{j\psi}^4$  operator projekcji (jego postać podamy poniżej), który działając na dowolny stan na węźle  $j$ -tym, rzutuje go na stan czterokrotnie obsadzony  $\psi$ . Odpowiedni operator projekcji dla całego układu i różnica energii są następujące:

$$\begin{aligned}
P_{\psi}^{14} &= \sum_{i \neq j} P_i^1 P_{j\psi}^4 \prod_{k \neq i, j} P_k^{23}, \\
E_{\psi}^{14} - E_{23} &= E_{\psi} - E_{\chi_0} - E_{\gamma_0},
\end{aligned}$$

gdzie  $E_{\psi}$  jest energią własną atomowej części hamiltonianu (2.12) odpowiadającą ortonormalnym stanom własnym czterech elektronów na węźle oznaczonych przez  $\psi$ , o której jak widać założyliśmy, że spełnia warunek  $E_{\psi} - E_{\chi_0} - E_{\gamma_0} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ . Operator  $P_{i\psi}^4$  jest dany przez:

$$\begin{aligned}
P_{i\psi}^4 &= P_{i\psi}^{\dagger} P_{i\psi}, \\
P_{i\psi}^{\dagger} &= \sum_{\alpha\beta\epsilon\eta} q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta} a_{i\alpha}^{\dagger} a_{i\beta}^{\dagger} a_{i\epsilon}^{\dagger} a_{i\eta}^{\dagger} \prod_{\omega \neq \alpha, \beta, \epsilon, \eta} (1 - n_{i\omega}),
\end{aligned}$$

parametry  $q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta}$  są równe odpowiednim współczynnikom w stanach własnych  $|i\psi\rangle$  danych przez:

$$|i\psi\rangle = \sum_{\alpha\beta\epsilon\eta} q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta} a_{i\alpha}^{\dagger} a_{i\beta}^{\dagger} a_{i\epsilon}^{\dagger} a_{i\eta}^{\dagger} |0\rangle,$$

gdzie przypominamy, że  $q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta}$  spełniają następujące związki:  $q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta} = -q_{\psi\beta\alpha\epsilon\eta} = -q_{\psi\alpha\epsilon\beta\eta} = -q_{\psi\alpha\beta\eta\epsilon}$ . Warunek ortonormalności stanów  $|i\psi\rangle$  prowadzi do równania:

$$\sum_{\alpha\beta\epsilon\eta} q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta}^* q_{\psi'\alpha\beta\epsilon\eta} = \frac{1}{4!} \delta_{\psi\psi'}.$$

Z warunku tego wynika, że  $P_{i\psi}^4 |i\psi'\rangle = \delta_{\psi\psi'} |i\psi\rangle$  oraz  $P_{i\psi}^4 P_{i\psi'}^4 = \delta_{\psi\psi'} P_{i\psi}^4$ . Oprócz tego z postaci  $P_{i\psi}^4$  wynika, że po przemnożeniu go przez operator projekcji odpowiadający innej liczbie obsadzeń elektronów na węźle otrzymujemy zero. Warunki na parametry  $q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta}$  oraz



energie własne  $E_\psi$  są następujące:

$$E_\psi q_{\psi\alpha\beta\epsilon\eta} = 2 \sum_{\gamma\omega\theta} E_\gamma s_{\gamma\omega\theta}^* (s_{\gamma\alpha\beta} q_{\psi\omega\theta\epsilon\eta} + s_{\gamma\epsilon\alpha} q_{\psi\omega\theta\beta\eta} + s_{\gamma\epsilon\beta} q_{\psi\omega\theta\eta\alpha} + s_{\gamma\beta\eta} q_{\psi\omega\theta\epsilon\alpha} + s_{\gamma\epsilon\eta} q_{\psi\omega\theta\alpha\beta} + s_{\gamma\alpha\eta} q_{\psi\omega\theta\beta\epsilon}).$$

Liczba stanów własnych  $\psi$  jest równa  $(d-3)(d-2)(d-1)d/24$ .

4) Kolejne stany wzbudzone odpowiadają sytuacji, gdy z dwóch stanów potrójnie obsadzonych  $\chi_0$  i  $\chi'_0$  powstaje stan podwójnie i czterokrotnie osadzony. Jeśli temu pierwszemu odpowiada stan  $\gamma_1$ , to operator projekcji oznaczymy przez  $P_{\gamma_1\psi}^{24}$  natomiast średnią energię przez  $E_{\gamma_1\psi}^{24}$ . W przypadku gdy stanem podwójnie obsadzonym jest stan należący do  $\{\gamma_0\}$  operator projekcji oznaczymy jako  $P_{0\psi}^{24}$  i odpowiednio średnią energię  $E_{0\psi}^{24}$ . Powyższe operatory projekcji i odpowiednie różnice energii są następujące:

$$P_{\gamma_1\psi}^{24} = \sum_{i \neq j} P_{i\gamma_1}^2 P_{j\psi}^4 \prod_{k \neq i,j} P_k^{23},$$

$$P_{0\psi}^{24} = \sum_i P_{i\psi}^4 \prod_{k \neq i} P_k^{23},$$

$$E_{\gamma_1\psi}^{24} - E_{23} = E_\psi + E_{\gamma_1} - 2E_{\chi_0},$$

$$E_{0\psi}^{24} - E_{23} = E_\psi + E_{\gamma_0} - 2E_{\chi_0},$$

gdzie założyliśmy, że zachodzi  $E_\psi + E_\gamma - 2E_{\chi_0} \gg |t_{ij}^{\alpha\beta}|$ , co jest także w odpowiedni sposób związane z poprzednimi założeniami.

Otrzymujemy następujący hamiltonian efektywny  $P^{23}\mathcal{H}P^{23}$  (równanie (2.11)), zapisany już bez operatorów  $P^{23}$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i \neq j, \gamma_0 \gamma'_0 \chi_0 \chi'_0} T_{i\chi_0 \gamma'_0}^{j\gamma_0 \chi'_0} P_{i\chi_0}^\dagger P_{i\gamma'_0} P_{j\gamma_0}^\dagger P_{j\chi'_0} + E_{\gamma_0} \sum_{i\gamma_0} P_{i\gamma_0}^2 + E_{\chi_0} \sum_{i\chi_0} P_{i\chi_0}^3 - \\ & - \sum_{i \neq j, \alpha, \chi = \chi_0, \chi_1} \frac{V_{ji\chi\alpha}^\dagger V_{ji\chi\alpha}}{E_\chi - 2E_{\gamma_0}} - \frac{1}{E_{\chi_0} - 2E_{\gamma_0}} \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \alpha, \chi_0 \chi'_0} V_{jr\chi_0\alpha}^\dagger P_{r\chi_0} P_{i\chi'_0}^\dagger V_{ji\chi'_0\alpha} - \\ & - \sum_{\substack{i \neq j, \{\chi, \gamma\} = \{\chi_0, \gamma_1\}, \\ \{\chi_1, \gamma_0\}, \{\chi_1, \gamma_1\}}} \frac{T_{ji\chi\gamma}^\dagger T_{ji\chi\gamma}}{E_\chi + E_\gamma - E_{\chi_0} - E_{\gamma_0}} - \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \chi_0 \chi'_0 \gamma_1} \frac{T_{jr\chi_0\gamma_1}^\dagger P_{r\chi_0} P_{i\chi'_0}^\dagger T_{ji\chi'_0\gamma_1}}{E_{\gamma_1} - E_{\gamma_0}} - \quad (5.8) \\ & - \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \gamma_0 \gamma'_0 \chi_1} \frac{T_{ri\chi_1\gamma_0}^\dagger P_{r\gamma_0} P_{j\gamma'_0}^\dagger T_{ji\chi_1\gamma'_0}}{E_{\chi_1} - E_{\chi_0}} - \sum_{i \neq j, \psi\epsilon} \frac{Q_{ji\psi\epsilon}^\dagger Q_{ji\psi\epsilon}}{E_\psi - E_{\chi_0} - E_{\gamma_0}} - \\ & - \sum_{i \neq j, \psi, \gamma = \gamma_0, \gamma_1} \frac{Z_{ji\gamma\psi}^\dagger Z_{ji\gamma\psi}}{E_\psi + E_\gamma - 2E_{\chi_0}} - \sum_{i \neq j \neq r \neq i, \gamma_0 \gamma'_0 \psi} \frac{Z_{ri\gamma'_0\psi}^\dagger P_{r\gamma'_0} P_{j\gamma_0}^\dagger Z_{ji\gamma_0\psi}}{E_\psi + E_{\gamma_0} - 2E_{\chi_0}}, \end{aligned}$$

gdzie nowo wprowadzone wyrażenia są następujące:

$$\begin{aligned}
T_{i\chi\gamma}^{j\gamma'\chi'} &= 36 \sum_{\alpha\eta\omega\beta\epsilon\delta} t_{\chi\alpha\eta\omega}^* s_{\gamma\eta\omega} t_{ij}^{\alpha\beta} t_{\chi'\beta\epsilon\delta} s_{\gamma'\epsilon\delta}^*, \\
T_{ji\chi\gamma} &= \sum_{\gamma_0\chi_0} P_{i\gamma_0} P_{j\chi_0} T_{i\chi\gamma_0}^{j\gamma\chi_0}, \\
Q_{j\psi\epsilon} &= \sum_{\gamma_0\chi_0} P_{i\chi_0} P_{j\gamma_0} Q_{i\psi\chi_0\epsilon}^{j\gamma_0}, \\
Q_{i\psi\chi_0\epsilon}^{j\gamma_0} &= 48 \sum_{\alpha\omega\delta\theta\beta} q_{\psi\alpha\omega\delta\theta}^* t_{\chi_0\omega\delta\theta} t_{ij}^{\alpha\beta} s_{\gamma_0\beta\epsilon}, \\
Z_{ji\gamma\psi} &= \sum_{\chi_0\chi'_0} P_{i\chi_0} P_{j\chi'_0} Z_{i\psi\chi_0}^{j\gamma\chi'_0}, \\
Z_{i\psi\chi_0}^{j\gamma\chi'_0} &= 144 \sum_{\alpha\omega\delta\theta\beta\eta\epsilon} q_{\psi\alpha\omega\delta\theta}^* t_{\chi_0\omega\delta\theta} t_{ij}^{\alpha\beta} s_{\gamma\eta\epsilon}^* t_{\chi'_0\beta\eta\epsilon}.
\end{aligned}$$

Operator  $V_{ji\chi\alpha}$  został podany w (5.7). Pierwszy wyraz w (5.8) opisuje poruszanie się elektronów w najniższym podpaśmie. Wyrazy drugi i trzeci są energią oddziaływania kulombowskiego w stanach podwójnie i potrójnie obsadzonych najniższego podpasma. Czwarty wyraz występował także we wcześniejszym przypadku  $1 \leq n \leq 2$  i bierze w nim udział w oddziaływaniu cztery elektrony. W piątym wyrazie oddziałuje siedem elektronów. W szóstym, siódmym i ósmym oddziałuje odpowiednio pięć, osiem i siedem elektronów. Natomiast w dziewiątym - pięć, dziesiątym - sześć a w jedenastym - osiem elektronów.

Termodynamikę układu opisywanego hamiltonianem (5.8) można w przybliżeniu zbadać wprowadzając, tak jak wcześniej, bozony i fermiony pomocnicze przedstawione w podrozdziale 2.4. Wtedy zamiast operatorów  $P_{i\gamma_0}$  należy wprowadzić odpowiednie operatory bozonowe  $d_{i\gamma_0}$ , natomiast w miejsce operatorów  $P_{i\chi_0}$  należy wstawić operator fermionowy anihilacji stanu potrójnie obsadzonego  $t_{i\chi_0}$ . Następnie należy wprowadzić więz dany równaniem (2.43), a liczbę elektronów w wyrazie z potencjałem chemicznym zastąpić przez (2.45), zostawiając w obu wyrażeniach tylko operatory bozonowe odpowiadające  $\{\gamma_0\}$  oraz fermionowe należące do  $\{\chi_0\}$ . Przy pomocy więzu znajdziemy się w prawidłowej przestrzeni Hilberta, gdzie na węzłach występują albo podwójnie obsadzone stany  $\{\gamma_0\}$  albo potrójnie obsadzone stany  $\{\chi_0\}$ . Podobnie jak dla wcześniejszych przypadków, nadprzewodnictwo będzie występować jeśli będzie spełniony warunek  $\langle a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta}^\dagger \rangle \neq 0$ , dla odpowiednich wskaźników  $\alpha$  i  $\beta$ . Korzystając z (2.42) otrzymujemy, że oba parametry  $\langle d_{i\gamma_0} d_{j\gamma'_0} \rangle$  oraz  $\langle t_{i\chi_0}^\dagger t_{j\chi'_0}^\dagger \rangle$  muszą być różne od zera, gdzie  $\gamma_0, \gamma'_0, \chi_0$  oraz  $\chi'_0$  zależą od  $\alpha$  i  $\beta$ . Zauważmy dalej, że w granicznym

przypadku  $n \gtrsim 2$  można zaniedbać oddziaływanie fermionów  $t_{i\chi_0}$  i pominąć w hamiltonianie (5.8) wyrazy siódmy, dziesiąty i jedenasty. Natomiast gdy  $n \lesssim 3$  można nie rozpatrywać z kolei oddziaływania bozonów  $d_{i\gamma_0}$  i zaniedbać wyrazy czwarty, piąty i ósmy.

## 6. Podsumowanie wyników rozprawy

Rozważania rozpoczęliśmy od sformułowania uogólnionego modelu Hubbarda danego hamiltonianem (2.3). Następnie przedstawiliśmy go w prostszej i równoważnej postaci (2.12), w której oddziaływanie kulombowskie zostało zapisane za pomocą wartości własnych dwucząstkowych stanów własnych atomowej części hamiltonianu (2.3) oraz przy pomocy operatorów kreujących te stany. Stosując kanoniczne rozwinięcie perturbacyjne przekształciliśmy go do granicy silnych korelacji dla wypełnienia pasma  $n \leq 1$ . Nowy hamiltonian efektywny (2.18) składa się z dwóch wyrazów. Pierwszy dotyczy ruchu elektronów w paśmie i znika w fazie izolatora Motta-Hubbarda dla  $n = 1$ . W drugim wyrazie występuje oddziaływanie par elektronowych na różnych węzłach poprzez wyrażenia  $B_{ij\gamma}^\dagger B_{rj\gamma}$ . W ogólności stany dwucząstkowe wykreowane przez dwuwęzłowe operatory  $B_{ij\gamma}^\dagger$  nie są ortogonalne. Co sprawi, że będzie występować mieszanie się różnych stanów par elektronowych  $\gamma$ . Otrzymany hamiltonian jest uogólnieniem modelu  $t - J$ , danego równaniem (2.1) (por. artykuł przeglądowy [40]).

W rozdziale 3 wyprowadziliśmy hamiltonian efektywny odpowiadający podwójnie zdegenerowanemu modelowi Hubbarda dla rzeczywistego pasma  $e_g$ , danemu przez (3.1). W granicy silnych korelacji hamiltonian ten, dany równaniem (3.5), składa się z wyrazów opisujących oddziaływanie par elektronów w spinowym stanie trypletowym ( $S = 1$ ) oraz w spinowym stanie singletowym ( $S = 0$ ), podczas gdy pseudospin w ogólności nie jest określony.

Następnie, w rozdziale 4 uczyniliśmy założenie równoważności orbitali, polegającej na tym, że całka przeskoku nie zależy od orbitali oraz nie występuje hybrydyzacja pomiędzy nimi. Dodatkowo zaniedbaliśmy wkład od ostatnich dwóch wyrazów w hamiltonianie podwójnie zdegenerowanego modelu Hubbarda (3.1). W tak przybliżonym hamiltonianie efektywnym (4.4) pary elektronowe mogą oddziaływać tylko w stanach z wartościami spinu i pseudospinu  $S = 1$  i  $L = 0$  oraz  $S = 0$  i  $L = 1$ . Dla przypadku, gdy całka przeskoku tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami jest różna od zera i jest równa  $t_{ij} = -t$ , oddziaływanie pary elektronów w stanach  $S = 1$  i  $L = 0$  ma wartość  $-J_B = -2t^2/(U - 3J)$ , w stanach  $S = 0$ ,  $L = 1$  i  $L^z = 0$  z kolei jest równe  $-J_C = -2t^2/(U - J)$  oraz dla  $S = 0$ ,  $L = 1$  i  $L^z = \pm 1$  przyjmuje wartość  $-J_D = -2t^2/U$ . W podrozdziale 4.2 rozpatrzyliśmy parę elektronów w pustym paśmie. W przypadku, gdy  $S = L = 0, 1$  otrzymaliśmy, że para znajduje

się w stanach niezwiązanych, dla których najmniejsza energia, w granicy  $N \rightarrow \infty$  jest równa podwojonej najniższej energii w paśmie. Dla  $S \neq L$  oraz  $0 < J/U < 1/3$  z minimalizacji energii własnej otrzymaliśmy z kolei, że para może występować w 6 ortogonalnych stanach związanych ( $S^z = -1, 0, 1$  i  $L^z = -1, 0, 1$ ). Stany te istnieją dla odpowiednio dużych wartości oddziaływań. Dla stanów spinowych trypletowych ( $S = 1$ ) w trzech wymiarach musi być spełniony warunek  $J_B \gtrsim 0.5t$ , natomiast w dwóch wymiarach  $J_B > t/4$ . Taki sam warunek muszą także spełniać oddziaływania  $J_C$  i  $J_D$  dla odpowiednich stanów z  $L = 1$ . Zatem wraz ze wzrostem  $t/U$ , przy ustalonym  $J/U$ , najpierw pojawi się stan związany z  $S = 1$  i  $L = 0$ . Energia wiązania w tym stanie będzie większą niż w stanach związanych z  $S = 0$  i  $L = 1$ , które z kolei pojawiają się dla większych wartości  $t/U$ .

Ponieważ hamiltonian (4.4) działa w podprzestrzeni stanów spełniających na każdym węźle warunek  $n_i \leq 1$ , więc rozwiązanie problemu staje się prostsze jeśli zastosować bozony i fermiony pomocnicze nazywane odpowiednio holonami ( $b_i$ ) i spinonami ( $f_{i\sigma}$ ), które mają następujący związek z operatorem kreacji elektronu:  $a_{i\sigma}^\dagger = f_{i\sigma}^\dagger b_i$ . Wprowadza się wtedy do hamiltonianu, za pomocą mnożników Lagrange'a  $\lambda_i$ , więz, który sprawia, że liczba elektronów na węźle jest równa 0 lub 1. Zakładając, że  $\lambda_i = \lambda$  czyli, że jest jednakowe na każdym węźle oraz stosując przybliżenie średniego pola do wszystkich wyrażen w hamiltonianie, po zdiagonalizowaniu jego, otrzymaliśmy ostatecznie energię swobodną zależną od parametrów porządku  $\Delta_f = 4 \langle f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} \rangle$ ,  $\Delta_b = \langle b_i^\dagger b_j \rangle$  oraz  $\langle B_{ijm}^\dagger \rangle$ , przy założeniu, że parowanie w stanie spinowym singletowym nie występuje, czyli  $\langle C_{ijm}^\dagger \rangle = 0$ . Założyliśmy dalej, że wartości własne zdiagonalizowanego hamiltonianu, odpowiadające energii nowych fermionowych kwazicząstek Bogolubowa, nie są rozszczepione i są dane przez:  $\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 |\cos k_x + e^{i\alpha_1} \cos k_y + e^{i\alpha_2} \cos k_z|^2}$ , gdzie  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2(2J_0\Delta_f + t\Delta_b)(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) - \mu + \lambda$  oraz  $J_0 = 3J_B/16 + J_C/16 + J_D/8$ , natomiast  $\Delta$ ,  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  są, w odpowiedni sposób związane z parametrami  $\langle B_{ijm}^\dagger \rangle$ . Jeśli  $\Delta = 0$ , to także  $\langle B_{ijm}^\dagger \rangle$  jest równe zero. Z kolei energia własna holonów otrzymaliśmy, że jest dana następującym równaniem:  $\omega_{\mathbf{k}} = -2t\Delta_f(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) + \lambda$ .

Parametrem, który nie pojawia się bezpośrednio w energii swobodnej jest  $\langle b_i b_j B_{ijm}^\dagger \rangle \approx \langle b_i b_j \rangle \langle B_{ijm}^\dagger \rangle$ . Gdy parametr ten jest różny od zera w układzie występuje faza nadprzewodząca. Zatem, aby ta faza istniała, oprócz tego, że musi być spełniony warunek  $\langle B_{ijm}^\dagger \rangle \neq 0$ , czyli  $\Delta \neq 0$ , to także parametr  $\langle b_i b_j \rangle = \langle b_{\mathbf{k}=0} b_{\mathbf{k}=0} \rangle / N$  musi go spełniać. Dla

liczby holonów  $\delta = 1 - n > 0$ , aby parametr  $\langle b_i b_j \rangle$  był różny od zera, w trzech wymiarach wystarczy, żeby temperatura układu była mniejsza niż temperatura kondensacji holonów  $T_{BC}$ . W dwóch wymiarach parametr ten jest różny od zera tylko w  $T = 0$ . Dla  $\delta = 0$  jest on zawsze równy zeru.

Faza, dla której spełnione są warunki:  $\Delta \neq 0$  oraz  $\langle b_i b_j \rangle = 0$  jest nazywana stanem *RVB* albo pseudoszczeliną. W przypadku, gdy temperatura jest wyższa od temperatury kondensacji holonów  $T_{BC}$ , dla  $\Delta_f \neq 0$  (dla  $\delta > 0$  parametry  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  są różne od zera równocześnie) oraz  $\Delta = 0$  faza taka jest nazywana jednorodnym stanem *RVB* lub w skrócie *uRVB*. Poniżej temperatury kondensacji holonów, dla  $\Delta_f \neq 0$  (także dla  $\Delta_b \neq 0$ ) oraz  $\Delta = 0$  występuje ciecz Fermiego.

Powyższe fazy są ograniczone następującymi temperaturami przejść fazowych:  $T_{RVB}$ , w której pojawia się  $\Delta$ , podczas gdy  $\Delta_f = \Delta_b = 0$ ,  $T'_{RVB}$ , w której pojawia się  $\Delta$  przy niezerowej wartości  $\Delta_f$ ,  $T_f$ , w której pojawia się  $\Delta_f$  przy  $\Delta = \Delta_b = 0$  (przypadek  $\delta = 0$ ),  $T_D$ , w której pojawiają się oba parametry  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  przy  $\Delta = 0$  (przypadek  $\delta > 0$ ),  $T'_f$  w której się pojawia  $\Delta_f$ , przy skończonej wartości  $\Delta$  i  $\Delta_b = 0$  (przypadek  $\delta = 0$ ),  $T'_D$ , w której pojawiają się  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  przy skończonej wartości  $\Delta$  (przypadek  $\delta > 0$ ).

Najpierw rozpatrzyliśmy przypadek dwuwymiarowy (podrozdział 4.4), dla którego nie ma wkładu od zetowej składowej kwazipędu a parametr  $\alpha_1$  oznaczyliśmy przez  $\alpha$ . W przypadku, gdy  $\delta = 0$  układ jest izolatorem Motta-Hubbarda, gdyż transport ładunku nie jest możliwy ze względu na to, iż na każdym węźle znajduje się spinon, a przepływ prądu jest możliwy tylko wtedy gdy występuje równoczesny ruch spinonów i holonów, poprzez zamianę miejscami [28]. Stan tego izolatora jest opisywany przez dynamikę spinowo-orbitalną związaną ze spinonami. W fazie tej  $\Delta_b$  jest zawsze równe zeru, podczas gdy parametr  $\Delta_f$  otrzymaliśmy, że dla pewnych wartości  $J/U$ ,  $k_B T/t$  oraz  $J_D/t$  jest różny od zera. Przedstawia to diagram fazowy w funkcji parametrów  $J/U$  oraz  $k_B T/t$  dla  $J_D/t = 0.2$  na rys. 4.1, gdzie w obszarze znajdującym się poniżej temperatury  $T_f$  i na lewo od  $T'_f$  parametr  $\Delta_f$  jest różny od zera. Powoduje to, że powyżej  $T'_{RVB}$  i poniżej  $T_f$  występuje faza *uRVB*, czyli zależność energii spinonów od kwazipędu jest taka sama jak dla elektronów w paśmie. Jest to związane z oddziaływaniem spinonów, które sprawia, że mogą się one propagować poprzez układ. Pasma tak poruszających się spinonów zostaje zwężone o czynnik  $2J_0\Delta_f$ , gdzie obecność  $J_0$  oznacza, że czynnik ten związany jest z korelacjami pomiędzy spinonami. Poniżej temperatur  $T'_{RVB}$  i  $T_{RVB}$  występuje stan *RVB*, który, zauważmy, nie jest stanem nadprzewodzącym, gdyż jak

wspomnieliśmy wyżej, transport ładunku nie jest możliwy. Stan ten występować może w fazie  $d$  ( $\alpha = \pi$ ), w fazie mieszanej ( $\pi/2 < \alpha < \pi$ ) albo w fazie  $s + id$  ( $\alpha = \pi/2$ ), w której spinony są zlokalizowane, czyli zachodzi  $\Delta_f = 0$ . Ze względu na istnienie przerwy, w niskich temperaturach ciepło właściwe  $C_V$  zachowuje się jak  $\exp(-\Delta_{eff}/k_B T)$ .

Odchodząc od stanu izolatora ( $\delta > 0$ ) w temperaturze zera stopni otrzymaliśmy diagram fazowy w funkcji parametrów  $\delta$  i  $J/U$  dla których możliwe są wszystkie wartości parametru  $\alpha$  od 0 do  $\pi$  (rys. 4.7). Faza  $d$  może istnieć tylko dla małych wartości  $J/U$ , gdyż już dla  $J/U > 0.1$  faza ta znika. Faza  $s$  ( $\alpha = 0$ ) istnieje natomiast dla  $\delta > 0.15$ , czyli w obszarze gdzie przybliżenie małych wartości  $\delta$ , które uczyniliśmy na początku, może nie być dobrze spełnione, co może spowodować zmianę diagramu fazowego dla tych wartości  $\delta$ . Dla przypadku skończonych temperatur sporządziliśmy diagramy fazowe w zależności od  $J/U$ ,  $\delta$  i  $J_D/t$  (rys. 4.9). Obecność holonów sprawiła, że temperatura  $T'_D$ , nie schodzi do zera dla żadnej wartości  $J/U$ ,  $\delta$  i  $J_D/t$ , tak jak to było w przypadku  $T'_f$ , która jest odpowiednikiem  $T'_D$  w fazie izolatora Motta-Hubbarda. Otrzymaliśmy, że dla  $\delta \lesssim 0.001$ , w pewnym małym zakresie  $J/U$  rzędu  $0.12 \div 0.14$  oraz przy ustalonym  $J_D/t$ , wzrost temperatury powoduje lokalizację spinonów i holonów ( $\Delta_f = \Delta_b = 0$ ), by następnie w wyższych temperaturach wspólny ruch tych pomocniczych kwazicząstek stał się znowu możliwy dzięki skończonym wartościom  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  (rys. 4.10). Następnie wyliczyliśmy ciepło właściwe w niskich temperaturach w fazie  $d$ , korzystając z tego, że gęstość stanów kwazicząstek Bogolubowa dla małych wzbudzeń jest liniowa. Otrzymaliśmy, że w bardzo niskich temperaturach główny wkład pochodzi od holonów, a ciepło właściwe jest liniowe. Ze względu jednak na dużą wartość, w rozpatrywanym szczególnym przypadku, współczynnika przy temperaturze w ciepłe właściwym pochodzącym od kwazicząstek Bogolubowa, w wyższych temperaturach główny wkład pochodził właśnie od nich. Sprawia to, że ciepło właściwe zachowuje się jak  $T^2$ .

Podrozdział 4.5 poświęciliśmy zjawisku NMR, gdzie wyprowadziliśmy model oddziaływania nadsubtelnego elektronów z pasma  $e_g$  i jąder w przypadku kwadratowej sieci. Największy wkład w otrzymanym hamiltonianie pochodził od oddziaływania dipolowego momentów magnetycznych elektronów i jąder, gdy znajdują się one na tym samym węźle. Następnie obliczyliśmy zależności szybkości relaksacji spinowo-sieciowej  $1/T_1$  od temperatury. Otrzymaliśmy, że w niskich temperaturach występowała albo zależność wykładnicza  $\exp(-\Delta_f/k_B T)$  albo potęgowa  $T^3$ . Dodatkowo we wszystkich rozpatrywanych przypadkach przy przejściu do fazy  $uRVB$  ( $\Delta = 0$ ,  $\Delta_f \neq 0$ ) w  $T'_{RVB}$ , nie otrzymaliśmy pików koherencji.

Dla dwóch przypadków piki te pojawiły się w fazie mieszanej poniżej temperatury przejścia do fazy  $d$   $T_d$ . W fazie  $uRVB$  mieliśmy do czynienia z zależnością od temperatury stosunku Korringi  $1/T_1T$ . Dla przypadku  $\delta = 0$  przeskalowanie temperatury za pomocą równości  $T = T(J_D/t = 1) J_D/t$  poprzez zmniejszenie  $J_D/t < 1$  prowadzi do następującej postaci czasu relaksacji:  $T_1 = T_1(J_D/t = 1) J_D/t$ , względem nowej osi temperatury. Oznacza to, że obniżenie skali temperatury poprzez zmniejszenie  $J_D/t$  nie spowoduje pojawienia się liniowej zależności  $1/T_1$  od  $k_B T/t$ .

Dla informacji podajmy, że brak piku koherencji oraz zależność potęgowa  $T^3$ , jaką otrzymaliśmy w fazie  $RVB$  zostały zaobserwowane w nadprzewodzących fazach nadprzewodników ciężkofermionowych [54], wysokotemperaturowych [55] i w nadprzewodniku organicznym  $(TMTSF)_2ClO_4$  [58]. Natomiast zależność wykładniczą także przy braku piku koherencji zaobserwowano w niektórych nadprzewodnikach, w których występuje silne sprzężenie elektron-fonon [59]. Oczywiście naszego modelu nie można zastosować do opisu tych rodzajów nadprzewodników.

W kolejnym podrozdziale 4.6 przeszliśmy do rozważania przypadku trójwymiarowego dla najprostszej sytuacji, gdy zależność parametru przerwy od kwazipędu jest taka sama jak dla energii pasmowej, czyli  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ . Dla  $\delta = 0$  otrzymaliśmy diagram fazowy w funkcji parametrów  $J/U$  i  $k_B T/t$  podobny do tego, jaki dostaliśmy w dwóch wymiarach. Tak jak wcześniej w obszarze poniżej  $T_f$  i na lewo od  $T'_f$  parametr  $\Delta_f$  przyjmuje niezerowe wartości. Dla  $\delta > 0$  pojawia się dodatkowo możliwość kondensacji holonów. Temperatura krytyczna nadprzewodnictwa jest określona przez mniejszą z temperatur: kondensacji holonów  $T_{BC}$  i temperatury znikania parametru  $\Delta T'_{RVB}$ . Otrzymaliśmy, że wraz ze wzrostem parametrów opisujących oddziaływanie  $J/U$  i  $J_D/t$ , w pewnym momencie temperatura krytyczna zaczyna maleć. Jest to spowodowane zwięzaniem się pasma holonów, związanym ze zbliżaniem się do stanu zlokalizowanych holonów, kiedy wszystkie bozony obsadzają wszystkie stany w przestrzeni kwazipędów jednakowo. Powoduje to, że parametr opisujący nadprzewodnictwo  $n_0 \Delta/t$ , gdzie  $n_0 = \langle b_{\mathbf{k}=0} b_{\mathbf{k}=0} \rangle / N$  jest liczbą holonów w kondensacie, najpierw pojawia się i/lub zaczyna rosnać a następnie, po osiągnięciu maksymalnej wartości zaczyna maleć do zera. Wkład do ciepła właściwego pochodzi głównie od holonów i w niskich temperaturach jest proporcjonalny do  $T^{3/2}$ . Natomiast wkład do szybkości relaksacji spinowo-sieciowej  $1/T_1$ , w naszym przybliżeniu, jest większy dla spinonów i otrzymaliśmy, że w niskich temperaturach zachowuje się on jak  $\exp(-\Delta_{eff}/k_B T)$ . Oprócz tego, w rozpatrywanych przypadkach



pojawiły się piki koherencji. W fazie cieczy Fermiego występowało prawo Korringi, z kolei w fazie  $uRVB$  mieliśmy do czynienia z dużymi odstępstwami od tego prawa.

Na koniec wyprowadziliśmy poprawkę trzeciego rzędu do uogólnionego hamiltonianu efektywnego dla  $n \leq 1$ . Zawiera ona występujące wcześniej operatory parowania, ale oprócz tego pojawia się także jednocząstkowy operator opisujący przejścia elektronu pomiędzy dwoma węzłami, związane z przejściami pomiędzy różnymi podpasмами Hubbarda. Przedstawiliśmy także dalsze przypadki uogólnionych hamiltonianów efektywnych w drugim rzędzie rachunku zaburzeń dla wypełnień  $1 \leq n \leq 2$  oraz  $2 \leq n \leq 3$ , które mogą mieć zastosowanie także do pasma  $t_{2g}$ . Hamiltoniany efektywne już nie wyglądają tak prosto jak dla  $n \leq 1$ , ale oczywiście nadal składają się z wyrażeń będących iloczynami pewnych operatorów i ich sprzężeń hermitowskich. Opisaliśmy, też jak w przybliżony sposób można rozwiązać oba przypadki, wprowadzając odpowiednie operatory bozonowe i fermionowe.

## Dodatek A: Diagonalizacja hamiltonianu atomowego

Rozpatrzmy hamiltonian oddziałujących fermionów postaci:

$$H = \sum_{\alpha\beta\eta\theta} V_{\alpha\beta\eta\theta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\eta} a_{\theta}, \quad (\text{A.1})$$

gdzie wskaźniki  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  i  $\theta$  oznaczają zarówno orbitalne jak i spinowe stopnie swobody. Ze względu na to, że  $H^{\dagger} = H$ , otrzymujemy  $V_{\alpha\beta\eta\theta} = V_{\theta\eta\beta\alpha}^*$ , ponadto  $V_{\alpha\beta\eta\theta} = -V_{\beta\alpha\eta\theta} = -V_{\alpha\beta\theta\eta}$ . Wypiszemy równania, które prowadzą do diagonalnej postaci powyższego hamiltonianu:

$$H = \sum_{\gamma} E_{\gamma} A_{\gamma}^{\dagger} A_{\gamma},$$

gdzie  $A_{\gamma}^{\dagger}$  jest operatorem, który działając na stan próżni  $|0\rangle$ , kreuje dwucząstkowy stan własny hamiltonianu (A.1), natomiast  $E_{\gamma}$  jest wartością własną w tym stanie. Indeks  $\gamma$  numeruje wszystkie dwucząstkowe stany własne. Stany  $A_{\gamma}^{\dagger} |0\rangle$  są ortonormalne. Niech stan  $A_{\gamma}^{\dagger} |0\rangle$  będzie dany następującym wzorem:

$$A_{\gamma}^{\dagger} |0\rangle = \sum_{\alpha\beta} s_{\gamma\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} |0\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Ponieważ zachodzi następująca równość:  $s_{\gamma\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} |0\rangle = s_{\gamma\beta\alpha} a_{\beta}^{\dagger} a_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle$ , to musi być spełniony także związek  $s_{\gamma\alpha\beta} = -s_{\gamma\beta\alpha}$ . Warunek ortonormalności prowadzi do następującego związku pomiędzy macierzami  $\mathbf{s}_{\gamma}$ :

$$\text{Tr}(\mathbf{s}_{\gamma}^{\dagger} \mathbf{s}_{\gamma'}) = \frac{1}{2} \delta_{\gamma\gamma'}.$$

Działając hamiltonianem (A.1) na stan własny (A.2) otrzymujemy następujący warunek na wartości własne i stany własne:

$$E_{\gamma} s_{\gamma\alpha\beta} = 2 \sum_{\eta\theta} V_{\alpha\beta\eta\theta} s_{\gamma\theta\eta}. \quad (\text{A.3})$$

## Dodatek B: Wyprowadzenie uogólnionego hamiltonianu efektywnego dla $n \leq 1$

Przypomnijmy postać hamiltonianu efektywnego po zastosowaniu operatorowego rachunku zaburzeń daną przez równanie (2.17):

$$\mathcal{H} = P^1 \mathbb{H}_0 P^1 - \sum_{\gamma} P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1 / E_{\gamma}. \quad (\text{B.1})$$

Operatory projekcji  $P^1$  i  $P_{\gamma}^2$  są dane przez (2.16), czyli:

$$P^1 = \prod_i (P_i^0 + P_i^1),$$

$$P_{\gamma}^2 = \sum_i P_{i\gamma}^2 \prod_{j \neq i} (P_j^0 + P_j^1),$$

gdzie:

$$P_i^0 = \prod_{\alpha} (1 - n_{i\alpha}),$$

$$P_i^1 = \sum_{\alpha} n_{i\alpha} \prod_{\beta \neq \alpha} (1 - n_{i\beta}),$$

$$P_{i\gamma}^2 = P_{i\gamma}^{\dagger} P_{i\gamma},$$

$$P_{i\gamma} = \sum_{\alpha\beta} s_{\gamma\alpha\beta}^* a_{i\beta} a_{i\alpha} \prod_{\beta' \neq \alpha, \beta} (1 - n_{i\beta'}).$$

Najprostszą postać ma hamiltonian opisujący ruch elektronów w najniższym podpaśmie. Jest on dany wzorem:

$$P^1 \mathbb{H}_0 P^1 = P^1 \sum_{i \neq j, \alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^{\dagger} a_{j\beta} P^1.$$

Ponieważ zachodzi  $P_{\gamma}^2 = P_{\gamma}^2 P_{\gamma}^2$ , to drugi wyraz w (B.1) można przedstawić w następującej postaci:  $P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1 = P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1$ . Otrzymujemy:

$$P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1 = \sum_{p \neq r, \alpha\beta} t_{pr}^{\alpha\beta} P_{p\gamma}^2 a_{p\alpha}^{\dagger} a_{r\beta} P^1. \quad (\text{B.2})$$

Sprzężenie hermitowskie powyższego wyrażenia jest równe:

$$P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 = P^1 \sum_{i \neq j, \omega\delta} (t_{ji}^{\omega\delta})^* a_{i\delta}^{\dagger} a_{j\omega} P_{j\gamma}^2. \quad (\text{B.3})$$

Mnożąc odpowiednio przez siebie (B.3) i (B.2) dostajemy następujący wynik:

$$P^1 \mathbb{H} P_{\gamma}^2 \mathbb{H} P^1 = P^1 \sum_{i \neq j \neq r} \sum_{\omega\delta} (t_{ji}^{\omega\delta})^* a_{i\delta}^{\dagger} a_{j\omega} P_{j\gamma}^2 \sum_{\alpha\beta} t_{jr}^{\alpha\beta} a_{j\alpha}^{\dagger} a_{r\beta} P^1.$$

Ponieważ zachodzi  $P_{j\gamma}^2 = P_{j\gamma}^\dagger P_{j\gamma}$ , więc w powyższej sumie w każdym składniku można rozdzielić dwa czynniki, z których jeden można otrzymać poprzez sprzężenie hermitowskie drugiego, po odpowiedniej zamianie wskaźników węzłów. Jeden z czynników jest równy:

$$\sum_{\alpha\beta} t_{jr}^{\alpha\beta} P_{j\gamma} a_{j\alpha}^\dagger a_{r\beta} P^1. \quad (\text{B.4})$$

Wyliczmy teraz operator  $P_{j\gamma} a_{j\alpha}^\dagger$ :

$$\begin{aligned} P_{j\gamma} a_{j\alpha}^\dagger &= \sum_{\varepsilon\eta} s_{\gamma\eta\varepsilon}^* a_{j\varepsilon} a_{j\eta} \prod_{\varepsilon' \neq \varepsilon, \eta} (1 - n_{j\varepsilon'}) a_{j\alpha}^\dagger = \\ &= \sum_{\varepsilon} s_{\gamma\alpha\varepsilon}^* a_{j\varepsilon} a_{j\alpha} a_{j\alpha}^\dagger \prod_{\varepsilon' \neq \varepsilon, \alpha} (1 - n_{j\varepsilon'}) + \sum_{\eta} s_{\gamma\eta\alpha}^* a_{j\alpha} a_{j\eta} a_{j\alpha}^\dagger \prod_{\varepsilon' \neq \eta, \alpha} (1 - n_{j\varepsilon'}) = \\ &= 2 \sum_{\eta} s_{\gamma\alpha\eta}^* a_{j\eta} \prod_{\varepsilon' \neq \eta} (1 - n_{j\varepsilon'}) = 2 \sum_{\eta} s_{\gamma\alpha\eta}^* a_{j\eta} (P_j^0 + P_j^1), \end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, że  $s_{\gamma\alpha\eta} = -s_{\gamma\eta\alpha}$ , oraz:

$$\prod_{\varepsilon' \neq \varepsilon, \eta} (1 - n_{j\varepsilon'}) a_{j\alpha}^\dagger \neq 0 \text{ tylko dla } \varepsilon = \alpha \text{ lub } \eta = \alpha.$$

Dostajemy ostatecznie operator (B.4), podzielony przez  $\sqrt{2}$  jest równy:

$$B_{rj\gamma} P^1 = \sqrt{2} \sum_{\alpha\beta\eta} t_{jr}^{\alpha\beta} s_{\gamma\alpha\eta}^* a_{j\eta} a_{r\beta} P^1 = \sqrt{2} \mathbf{a}_j^T \mathbf{s}_\gamma^\dagger \mathbf{t}_{jr} \mathbf{a}_r P^1,$$

gdzie  $\mathbf{a}_r$  jest wektorem składającym się z operatorów  $a_{r\alpha}$  natomiast  $\mathbf{t}_{jr}$  jest macierzą o elementach  $t_{jr}^{\alpha\beta}$ . Hermitowskie sprzężenie powyższego operatora dla  $r = i$  jest równe:

$$P^1 B_{ij\gamma}^\dagger = P^1 \sqrt{2} \sum_{\alpha\beta\eta} \left( t_{ji}^{\alpha\beta} \right)^* s_{\gamma\alpha\eta} a_{i\beta}^\dagger a_{j\eta}^\dagger = P^1 \sqrt{2} \left( \mathbf{a}_i^\dagger \right)^T \mathbf{t}_{ij} \mathbf{s}_\gamma \mathbf{a}_j^\dagger,$$

gdzie  $\mathbf{a}_i^\dagger$  jest wektorem składającym się z operatorów  $a_{i\alpha}^\dagger$ . Skorzystaliśmy tutaj z warunku na hermitowskość wyrazu z całą przeskoku w uogólnionym modelu Hubbarda (2.3):  $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{t}_{ji}^\dagger$ . Pomijając operatory  $P^1$  co się wiąże z założeniem, że na każdym węźle jest spełniony warunek  $n_i \leq 1$  otrzymujemy hamiltonian efektywny:

$$\mathcal{H} = \sum_{i \neq j, \alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} a_{i\alpha}^\dagger a_{j\beta} - \sum_{i \neq j \neq r, \gamma} \frac{2}{E_\gamma} B_{ij\gamma}^\dagger B_{rj\gamma}.$$

## Dodatek C: Identyczność hamiltonianu zawierającego operatory parowania i hamiltonianu wyrażonego przez $\mathbf{L}_i$ oraz $\mathbf{S}_i$

W Dodatku tym zostanie pokazane, że dwuwęzłowe oddziaływanie występujące w hamiltonianie (4.4) jest identyczne z hamiltonianem przedstawionym np. w pracy [44] dla  $n_i = 1$ , który ma postać:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SL} = & -J_B \sum_{\langle ij \rangle} \left( \frac{3}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \left( \frac{1}{4} - \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j \right) - \\ & - J_C \sum_{\langle ij \rangle} \left( \frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \left( \frac{1}{4} + \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j - 2L_{iz}L_{jz} \right) - \\ & - J_D \sum_{\langle ij \rangle} \left( \frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \left( \frac{1}{2} + 2L_{iz}L_{jz} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

gdzie:  $J_B = 2t^2/(U - 3J)$ ,  $J_C = 2t^2/(U - J)$  oraz  $J_D = 2t^2/U$ . Natomiast operatory  $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$  i  $\mathbf{L}_i = (L_i^x, L_i^y, L_i^z)$  są dane przez:

$$\begin{aligned} S_i^w &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma', l} \sigma_{\sigma\sigma'}^w a_{i'l\sigma}^\dagger a_{il\sigma'}, \\ L_i^w &= \frac{1}{2} \sum_{l, l', \sigma} \sigma_{ll'}^w a_{il\sigma}^\dagger a_{il'\sigma}, \end{aligned}$$

gdzie  $\sigma^w$  są macierzami Pauliego dane przez (2.24). Operator  $\mathbf{S}_i$  jest operatorem spinu, natomiast  $\mathbf{L}_i$  jest nazywany operatorem pseudospinu.

Operatory  $B_{ijm}^\dagger B_{ijm}$  i  $C_{ijm}^\dagger C_{ijm}$  występujące w hamiltonianie (4.4) są operatorami liczby obsadzeń odpowiednich stanów (lub inaczej mówiąc są operatorami projekcji do konkretnego stanu). Działając na stany  $B_{ijm}^\dagger |0\rangle$  lub  $C_{ijm}^\dagger |0\rangle$  dają odpowiednio 1 albo 0. Przy czym dla tych pierwszych stanów  $S = 1$  i  $L = 0$ , a dla drugich mamy sytuację odwrotną  $S = 0$  i  $L = 1$ . Oprócz powyższych dwuwęzłowych stanów bazowych istnieje także 10 stanów dla których  $L = S = 1$  oraz  $L = S = 0$ . Operatory  $B_{ijm}^\dagger B_{ijm}$  i  $C_{ijm}^\dagger C_{ijm}$  mają w tych stanach wartości własne równe zero. Trzeba pokazać, że operatory występujące w hamiltonianie (C.1) mają takie same elementy macierzowe w powyższej bazie 16 dwuwęzłowych stanów jak operatory w hamiltonianie (4.4).

Rozpatrzmy najpierw operator występujący przy  $J_B$  w (C.1).

$$\left( \frac{3}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right) \left( \frac{1}{4} - \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j \right) = \frac{1}{2} \mathbf{S}^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \mathbf{L}^2 \right),$$

gdzie  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_i + \mathbf{L}_j$  oraz  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$ . Skorzystaliśmy tutaj z następującej równości  $\mathbf{S}_i^2 = \mathbf{L}_i^2 = \frac{3}{4}$ . Operator powyższy działając na stany, w których  $S = 1$  i  $L = 0$  daje 1, w pozostałych przypadkach 0. Tak samo zachowuje się operator  $\sum_m B_{ijm}^\dagger B_{ijm}$  stąd wynika następująca równość:

$$\left(\frac{3}{4} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) \left(\frac{1}{4} - \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j\right) = \sum_m B_{ijm}^\dagger B_{ijm}. \quad (\text{C.2})$$

Przyjrzyjmy się teraz następnemu wyrazowi w (C.1):

$$\left(\frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) \left(\frac{1}{4} + \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j - 2L_{iz}L_{jz}\right) = \left(1 - \frac{1}{2}\mathbf{S}^2\right) \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\mathbf{L}^2 - 2L_{iz}L_{jz}\right).$$

Operator ten daje różne od zera wartości własne tylko w stanie, w którym  $S = 0$ ,  $L = 1$  oraz  $L^z = 0$ , czyli działając na stan  $C_{ij0}^\dagger |0\rangle$ . Zatem łatwo zauważyć, że zachodzi równość:

$$\left(\frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) \left(\frac{1}{4} + \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j - 2L_{iz}L_{jz}\right) = C_{ij0}^\dagger C_{ij0}. \quad (\text{C.3})$$

Ostatni wyraz w (C.1) jest równy:

$$\left(\frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) \left(\frac{1}{2} + 2L_{iz}L_{jz}\right) = \left(1 - \frac{1}{2}\mathbf{S}^2\right) \left(\frac{1}{2} + 2L_{iz}L_{jz}\right).$$

Powyższy operator ma wartości własne różne od zera i równe jeden tylko w stanie, w którym  $S = 0$ ,  $L = 1$  i  $L^z = \pm 1$ . Z tego wynika, że zachodzi następujący związek:

$$\left(\frac{1}{4} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) \left(\frac{1}{2} + 2L_{iz}L_{jz}\right) = \sum_{m=\pm 1} C_{ijm}^\dagger C_{ijm}. \quad (\text{C.4})$$

Równania (C.2), (C.3) i (C.4) dowodzą identyczności obu hamiltonianów (C.1) oraz (4.4) dla  $n_i = 1$ .

## Dodatek D: Gęstość stanów

W dodatku tym zajmiemy się szczegółami dotyczącymi obliczeń związanych z gęstością stanów, daną następującym równaniem:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \lambda_{\mathbf{k}}),$$

gdzie  $\lambda_{\mathbf{k}}$  jest energią zależną w dowolny sposób od kwazipędu  $\mathbf{k} = 2\pi(m_x/N_x, m_y/N_y)$  należącego do pierwszej strefy Brillouina oraz  $N = N_x N_y$ . Najpierw wyprowadzimy równanie całkowe, za pomocą którego można obliczyć  $\rho(\omega)$ . Zatem dokonajmy następujących przekształceń:

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \lambda_{\mathbf{k}}) = \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\omega - \lambda_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \int \theta(\omega - \lambda_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \int_{\lambda_{\mathbf{k}} \leq \omega} d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Idąc dalej:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \int_{\lambda_{\mathbf{k}} \leq \omega} d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \left( \int_{\lambda_{\mathbf{k}} \leq \omega + \Delta\omega} d\mathbf{k} - \int_{\lambda_{\mathbf{k}} \leq \omega} d\mathbf{k} \right). \quad (\text{D.1})$$

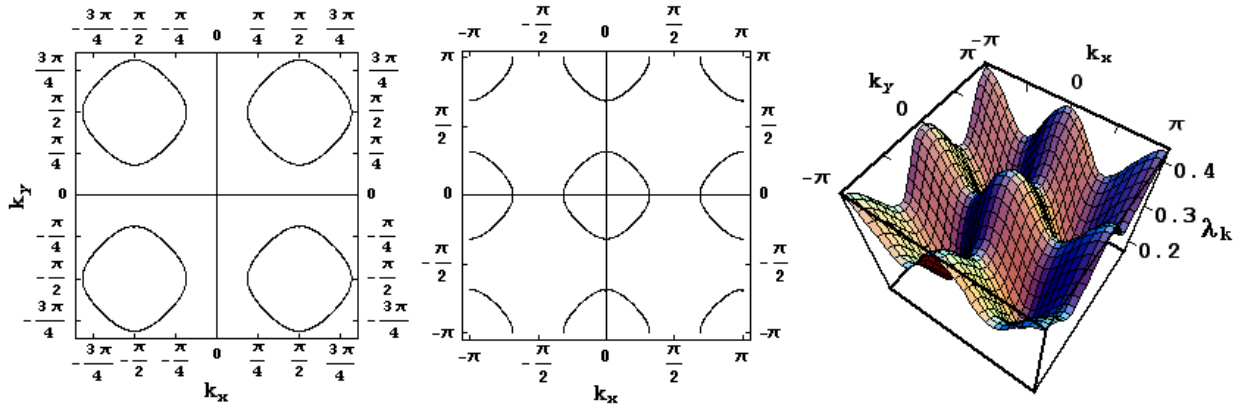
Wyrażenie w nawiasie jest polem powierzchni bardzo cienkiego pasa zawartego pomiędzy krzywymi  $\lambda_{\mathbf{k}} = \omega + \Delta\omega$  i  $\lambda_{\mathbf{k}} = \omega$ , którego nieskończenie mały element powierzchni można zapisać jako  $dl \cdot \Delta h(\mathbf{k})$ , gdzie  $dl$  jest nieskończenie małym elementem długości tego pasa, a  $\Delta h(\mathbf{k})$  jest bardzo małą jego szerokością w punkcie  $\mathbf{k}$  należącym do krzywej  $\lambda_{\mathbf{k}} = \omega$ . Zatem  $dl$  nie zależy od  $\Delta\omega$ , od tego małego przyrostu energii zależy tylko  $\Delta h(\mathbf{k})$ .

Wyrażenie (D.1) można zapisać jako

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \int dl \cdot \Delta h(\mathbf{k}),$$

gdzie całkowanie przebiega po krzywej  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$ . Ponieważ  $\Delta h(\mathbf{k})$  jest odległością pomiędzy dwoma punktami  $\mathbf{k}$  (należącym do krzywej o stałej energii  $\omega$ ) i  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}$  (należącym do krzywej o stałej energii  $\omega + \Delta\omega$ ), gdzie  $\delta\mathbf{k}$  jest wektorem prostopadłym do krzywej w punkcie  $\mathbf{k}$ , to zachodzi równość  $|\delta\mathbf{k}| = \Delta h(\mathbf{k})$ . Z drugiej strony dla bardzo małych  $\Delta\omega$ , zachodzi równość:  $\Delta\omega = \lambda_{\mathbf{k}'} - \lambda_{\mathbf{k}} = \nabla \lambda_{\mathbf{k}} \cdot \delta\mathbf{k}$ . Ponieważ gradient jest prostopadły do krzywych i wskazuje kierunek wzrostu  $\lambda_{\mathbf{k}}$ , to jest on równoległy do  $\delta\mathbf{k}$ . Stąd dostajemy:  $\Delta\omega = |\nabla \lambda_{\mathbf{k}}| \cdot |\delta\mathbf{k}| = |\nabla \lambda_{\mathbf{k}}| \Delta h(\mathbf{k})$ . Czyli:

$$\lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta h(\mathbf{k})}{\Delta\omega} = \frac{1}{|\nabla \lambda_{\mathbf{k}}|},$$



Rys. D.1. Pierwszy rysunek - krzywe stałej energii wzbudzeń dla  $a=0.7$ , drugi dla  $a=1.3$ , trzeci - energia wzbudzeń dla  $J/U=0.15$ ,  $k_B T/t=0.1$  oraz  $2t/U=0.2$  ( $s+id$ ).

Zatem gęstość stanów jest dana następującym równaniem.

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\omega=\lambda_{\mathbf{k}}} \frac{dl}{|\nabla \lambda_{\mathbf{k}}|}, \quad (\text{D.2})$$

gdzie całkowanie przebiega wzdłuż krzywej stałej energii danej równaniem  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$ . Dla  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$ , które spełniają równość  $|\nabla \lambda_{\mathbf{k}}| = 0$  pojawiają się osobliwości (punkty nieanalityczne) w gęstości stanów  $\rho(\omega)$  zwane osobliwościami Van Hove'a.

Wzór (D.2) można uogólnić na trzy wymiary zastępując krzywą stałej energii powierzchnią stałej energii, element długości  $dl$  należy zastąpić elementem powierzchni  $dS$ , natomiast  $(2\pi)^2$  trzeba zastąpić  $(2\pi)^3$ .

Przejdziemy teraz do obliczeń gęstości stanów dla faz  $s + id$ , mieszanej oraz  $d$ .

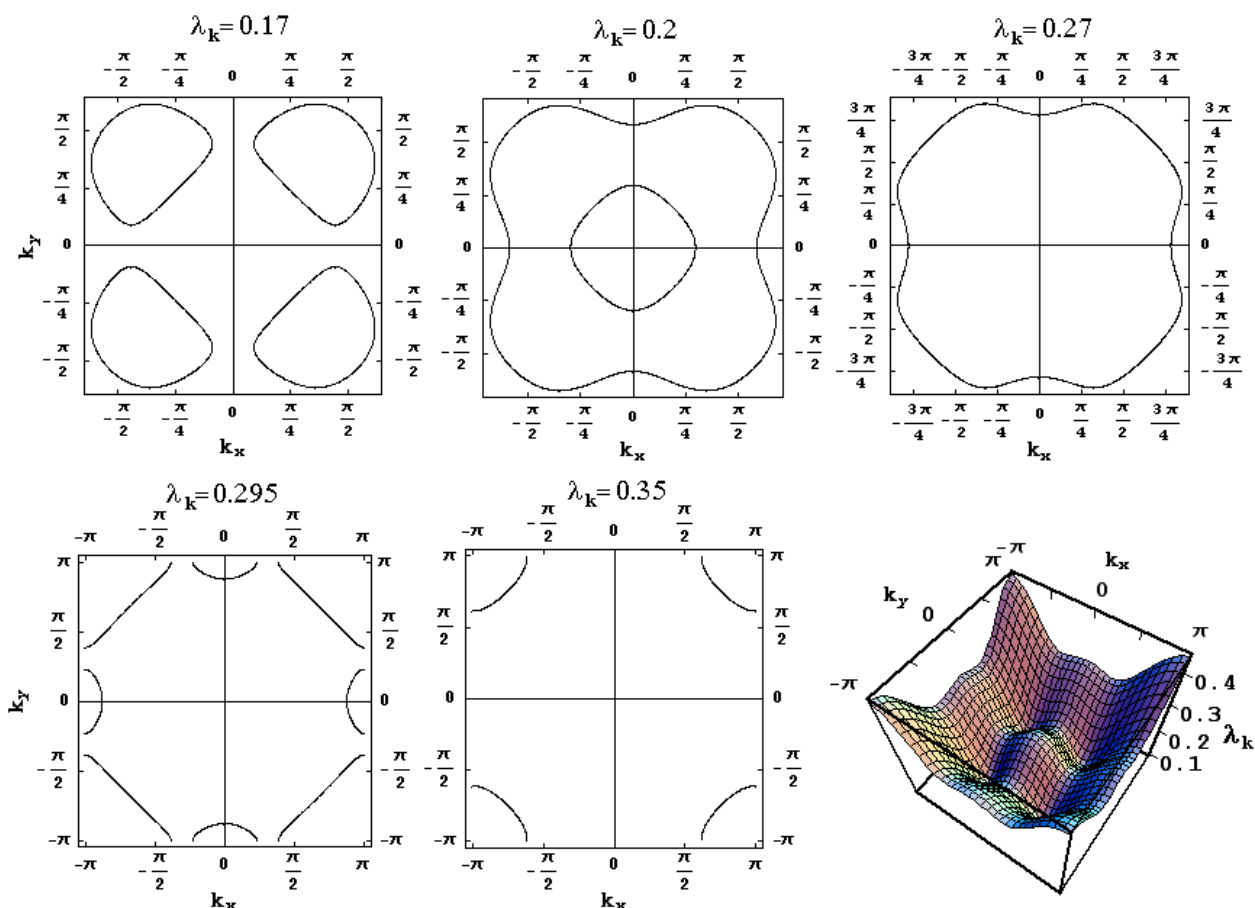
**A.** Dla stanu  $s + id$ , czyli  $\Delta_f = 0$  i  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ , a zatem dla energii wzbudzeń:  $\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\mu_f^2 + \Delta^2 (\cos^2 k_x + \cos^2 k_y)}$  dostajemy gęstość stanów:

$$\rho(\omega) = \frac{8\omega}{\pi^2 \Delta^2} \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\sqrt{4(1-r) + r^2 \sin^2 \phi}} \quad (\text{D.3})$$

gdzie  $r = a = \frac{\omega^2 - \mu_f^2}{\Delta^2}$  dla  $0 \leq a \leq 1$  oraz  $r = 2 - a$  dla  $1 \leq a \leq 2$ . Dla dwóch różnych przedziałów  $a$  otrzymujemy dwa różne kształty krzywych stałej energii, przedstawione na rys. D.1.

Z równości  $|\nabla \lambda_{\mathbf{k}}| = \frac{\Delta^2}{\omega} \sqrt{\sin^2 k_x \cos^2 k_x + \sin^2 k_y \cos^2 k_y} = 0$  wynikają następujące osobliwości Van Hove'a:  $\omega_0 = |\mu_f|$ ,  $\sqrt{\mu_f^2 + \Delta^2}$ ,  $\sqrt{\mu_f^2 + 2\Delta^2}$ . Przypadki pierwszy i trzeci dotyczą brzegów rozkładu gęstości stanów, w których występują punkty nieanalityczne.





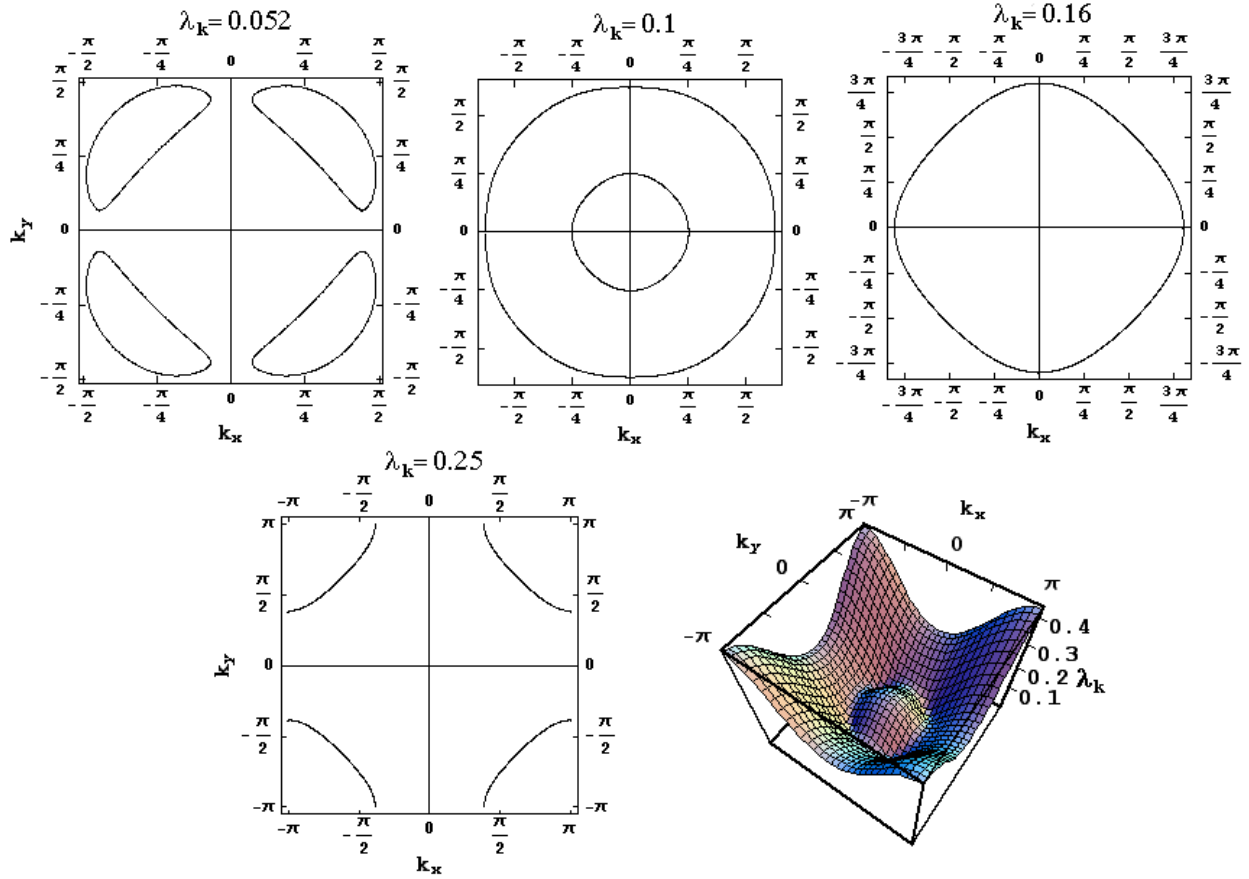
Rys. D.2. Krzywe stałych energii wzbudzeń w fazie mieszanej dla pięciu jej wartości należących do przedziałów, na których brzegach znajdują się osobliwości Van Hove'a oraz powierzchnia energii wzbudzeń dla  $J/U=0.07$ ,  $k_B T/t=0.05$  i  $2t/U=0.2$ .

Z obliczeń wynika, że występuje tam skok w gęstości stanów. Mianowicie w granicy  $r \rightarrow 0$  ( $a \rightarrow 2$  i  $a \rightarrow 0$ ) otrzymujemy z (D.3):

$$\rho(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega_0}{\Delta^2}.$$

Dla rozpatrywanego przypadku ( $\delta = 0$ ,  $J/U = 0.15$ ,  $k_B T/t = 0.1$  oraz  $J_D/t = 0.2$ ) przy  $a = 0$  wyrażenie powyższe jest równe 1.46402. Natomiast dla  $a = 2$  dostajemy gęstość stanów równą 3.62778.

Przypadek drugi znajduje się w środku rozkładu. Wykonując przejście graniczne  $a \rightarrow 1$  otrzymujemy, że gęstość stanów ma nieskończony pik. Ponieważ dla  $a \approx 1$  największy wkład do całki w (D.3) pochodzi od  $\phi \gtrsim 0$ , więc przybliżając  $\sin \phi \approx \phi$  otrzymujemy, że jest to osobliwość logarytmiczna, czyli zachodzi:  $\rho(\omega) \sim -\ln \left| \omega - \sqrt{\mu_f^2 + \Delta^2} \right|$ . Przypadek drugi, a więc i ten pik rozdzielają dwa obszary przedstawione na rys. D.1, w których krzywe stałej



Rys. D.3. Cztery możliwe postacie krzywych stałych energii wzbudzeń oraz powierzchnia tej energii dla  $J/U=0.03$ ,  $k_B T/t=0.08$  oraz  $2t/U=0.2$  (faza  $d$ ).

energii różnią się wyglądem.

**B.** W przypadku fazy mieszanej funkcja podcałkowa jest dużo bardziej skomplikowana w porównaniu z wcześniejszym przypadkiem. Dlatego ograniczymy się do wypisania wartości  $\omega$ , w których  $\rho(\omega)$  ma osobliwości Van Hove'a. Będzie ich tutaj sześć. Wszystkie zostały wyliczone numerycznie dla  $\delta = 0$ ,  $J/U = 0.07$ ,  $k_B T/t = 0.05$  oraz  $J_D/t = 0.2$ . Są one następujące:  $\omega_0 = 0.0973, 0.1771, 0.2522, 0.2918, 0.3076, 0.4434$ . Można pokazać, że tylko w punktach  $\omega_0 = 0.1771, 0.2918$  gęstość stanów jest rozbieżna i, że jest to rozbieżność logarytmiczna, czyli zachodzi  $\rho(\omega) \sim -\ln|\omega - \omega_0|$ . Powyższe osobliwości Van Hove'a rozdzielają pięć przedziałów  $\omega$ , wewnątrz których krzywe stałej energii różnią się wyglądem (rys. D.2).

**C.** Rozpatrzmy teraz osobliwości Van Hove'a jakie pojawiają się dla  $\delta = 0$ ,  $J/U = 0.03$ ,  $k_B T/t = 0.08$  oraz  $J_D/t = 0.2$  kiedy to układ znajduje się w fazie  $d$ . W tym przypadku wystarczy podstawić za  $\alpha = \pi$  w równaniach, które pojawiły się przy obliczaniu osobliwości Van Hove'a w poprzednim punkcie. Liczba osobliwości Van Hove'a jest teraz równa 5.

Wypiszemy teraz wartości wszystkich  $\omega$ , dla których występują osobliwości Van Hove'a. Zatem:  $\omega_0 = 0, 0.0546, 0.1408, 0.1874, 0.4288$ . Gęstość stanów jest rozbieżna tylko w punktach  $\omega_0 = 0.0546, 0.1874$  i są to rozbieżności logarytmiczne. Podobnie jak wyżej osobliwości Van Hove'a występują na końcach przedziałów  $\omega$ , wewnątrz których krzywe stałej energii mają podobne kształty, podczas gdy są one różne w różnych przedziałach (rys. D.3).

**D.** Wyliczymy teraz postać gęstości stanów w fazie  $d$  dla małych  $\omega$ . Krzywe stałej energii odpowiadają pierwszemu wykresowi na rys. D.3. Energia wzbudzeń  $\lambda_{\mathbf{k}}$  znika w czterech punktach  $(k_0, k_0)$ ,  $(k_0, -k_0)$ ,  $(-k_0, k_0)$  i  $(-k_0, -k_0)$ , gdzie  $k_0 = \arccos\left(-\frac{\mu_f}{4(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f)}\right)$ . Rozwijając  $\cos k_w$  wokół  $(k_0, k_0)$  dostajemy  $\cos k_w \simeq \cos k_0 - (k_w - k_0) \sin k_0 = \cos k_0 - \Delta k_w \sin k_0$  ( $w = x, y$ ), stąd energia wzbudzeń ma przybliżoną postać:

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{g^2 (\Delta k_x + \Delta k_y)^2 + h^2 (\Delta k_x - \Delta k_y)^2},$$

gdzie  $g = 2(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \sin k_0$  i  $h = \Delta \sin k_0$ . Krzywą  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$  można sparametryzować w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \Delta k_x &= \frac{\omega}{2} \left( \frac{\sin \alpha}{g} + \frac{\cos \alpha}{h} \right), \\ \Delta k_y &= \frac{\omega}{2} \left( \frac{\sin \alpha}{g} - \frac{\cos \alpha}{h} \right), \end{aligned}$$

gdzie  $\alpha \in [0, 2\pi]$ . Wokół pozostałych 3 punktów znikania  $\lambda_{\mathbf{k}}$  przybliżona krzywa stałej energii ma taką samą postać. Po wykonaniu całki (D.2) otrzymujemy:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega}{\pi |gh|}. \quad (\text{D.4})$$

Czyli gęstość stanów jest w fazie  $d$  liniowa dla małych wartości energii wzbudzeń.

## Dodatek E: Temperatury przejść fazowych

Wprowadzamy następujące oznaczenia:  $T_f$  jest temperaturą, w której pojawia się  $\Delta_f$ , przy warunku  $\Delta = \Delta_b = 0$ ,  $T'_f$  jest temperaturą, w której się pojawia  $\Delta_f$ , przy skończonej wartości  $\Delta$  i  $\Delta_b = 0$  (jest to możliwe dla  $\delta = 0$ ),  $T_D$  jest temperaturą, w której pojawiają się parametry  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$ , przy  $\Delta = 0$ ,  $T'_D$  jest temperaturą, w której pojawiają się  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  przy skończonej wartości  $\Delta$ ,  $T_{RVB}$  jest temperaturą, w której pojawia się  $\Delta$  przy  $\Delta_f = \Delta_b = 0$ , natomiast  $T'_{RVB}$  jest temperaturą, w której pojawia się  $\Delta$  przy niezerowej wartości  $\Delta_f$  i  $\Delta_b = 0$  dla  $\delta = 0$  oraz niezerowych wartościach obu parametrów  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$  dla  $\delta > 0$ ,  $T_d$  jest temperaturą, w której pojawia się faza  $d$  ( $\alpha = \pi$ ), natomiast  $T_s$  jest temperaturą przejścia do fazy  $s$  ( $\alpha = 0$ ).

Temperatury  $T_D$  ( $T_f$ ) oraz  $T_{RVB}$  można wyliczyć ściśle. Najpierw wyliczymy  $T_{RVB}$ . Z równania (4.24) na liczbę spinonów dostajemy:

$$\mu_f = k_B T \ln \left( \frac{1 - \delta}{3 + \delta} \right). \quad (\text{E.1})$$

Z równania na parametr  $RVB$  (4.28) dostajemy:

$$1 = J_B \frac{\tanh \left( \frac{\beta \mu_f}{2} \right)}{\mu_f} = J_B \frac{\frac{n-2}{2}}{\mu_f}. \quad (\text{E.2})$$

Temperaturę  $T_{RVB}$  otrzymujemy z powyższych równań (E.1) i (E.2):

$$k_B T_{RVB} / t = \frac{J_B}{2t} (1 + \delta) / \ln \left( \frac{3 + \delta}{1 - \delta} \right).$$

Wyliczymy teraz  $T_D$ . Skorzystamy z równania (4.26):

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}} / 2) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \tanh(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}} / 2). \quad (\text{E.3})$$

Ponieważ  $\tanh(x + a) = \tanh(a) + x / \cosh^2(a) + \dots$ , więc podstawiając za  $x = -(t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \gamma_{\mathbf{k}} \beta / 2$  oraz  $a = -\mu_f \beta / 2$  dostajemy równanie (E.3) w następującej postaci dla małych  $\Delta_f$  i  $\Delta_b$ :

$$\Delta_f = \beta (t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \frac{1}{\cosh^2(\mu_f \beta / 2)}.$$

Zgodnie z równaniem (E.1) dostajemy:

$$\Delta_f = \beta (t\Delta_b + 2J_0\Delta_f) \frac{n(4-n)}{4}. \quad (\text{E.4})$$

Z równania (4.25) otrzymujemy  $\lambda$ :

$$\lambda = k_B T \ln \left( \frac{2-n}{1-n} \right),$$

Z rozwinięcia

$$\frac{1}{e^{a+x} - 1} = \frac{1}{e^a - 1} - e^a \frac{1}{(e^a - 1)^2} x + \dots,$$

gdzie  $x = -t\Delta_f \gamma_{\mathbf{k}} \beta$  i  $a = \lambda\beta$ , oraz z równania (4.27) dostajemy:

$$4\Delta_b = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1} = 4t\Delta_f \beta (1-n)(2-n). \quad (\text{E.5})$$

Wstawiając za  $\Delta_b$  z równania (E.5) do (E.4) dostajemy:

$$\beta^2 t^2 (n-1)(n-2) + \beta 2J_0 - \frac{4}{n(4-n)} = 0,$$

gdzie fizycznym rozwiązaniem jest:

$$k_B T_D / t = \frac{1}{4} (1-\delta)(3+\delta) \left( \sqrt{(J_0/t)^2 + \frac{4\delta(1+\delta)}{(1-\delta)(3+\delta)}} + J_0/t \right)$$

Wyprowadzimy teraz równania na temperaturę  $T'_{RVB}$ . Równanie (4.24) dla  $\Delta = 0$  przyjmuje następującą postać:

$$\frac{1+\delta}{2} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tanh(\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}/2). \quad (\text{E.6})$$

Następnie równanie (4.26) zapiszemy jako:

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \tanh(\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}/2). \quad (\text{E.7})$$

Równania (4.25) oraz (4.27) pozostają bez zmian:

$$4\Delta_b = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad (\text{E.8})$$

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\omega_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad (\text{E.9})$$

Z równań (4.28) dla  $\Delta = 0$  otrzymujemy:

$$0 = \frac{\sin \alpha}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos k_x \cos k_y}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \tanh \left( \frac{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}{2} \right),$$

$$1 = \frac{2J_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh \left( \frac{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}{2} \right)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} (\cos^2 k_x + \cos \alpha \cos k_x \cos k_y).$$

Łatwo można pokazać, że suma będąca czynnikiem  $\sin \alpha$  jest zawsze ujemna. Otrzymujemy wtedy dwa przypadki  $\alpha = 0, \pi$ . Dla fazy  $s$  dostajemy następujące równania:

$$1 = 2J_B \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}/2)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} (\cos^2 k_x + \cos k_x \cos k_y). \quad (\text{E.10})$$

Natomiast dla fazy  $d$ :

$$1 = 2J_B \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}/2)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} (\cos^2 k_x - \cos k_x \cos k_y). \quad (\text{E.11})$$

Najwyższa wartość temperatury otrzymanej z (E.6)-(E.11) jest temperaturą przejścia  $T'_{RVB}$ . Czyli mamy przejście albo do fazy  $s$  albo do  $d$ .

Następna temperatura, na którą wyprowadzimy równania to  $T'_D$ . Pierwsze z nich jest następujące:

$$\frac{1 + \delta}{2} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mu_f}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right), \quad (\text{E.12})$$

gdzie:

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\mu_f^2 + \Delta^2 (\cos^2 k_x + \cos^2 k_y)},$$

gdyż przypadek  $\Delta_f = \Delta_b = 0$  występuje gdy  $\alpha = \pi/2$  ( $s + id$ ). Kolejne równanie jest identyczne z (E.5). Podstawiamy z niego za  $\Delta_b$  do:

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2)$$

Otrzymujemy:

$$2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}}^2 \left( \frac{\Delta^2 (\cos^2 k_x + \cos^2 k_y)}{\lambda_{\mathbf{k}}^3} \tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2) + \frac{\mu_f^2 \beta/2}{\lambda_{\mathbf{k}}^2} \frac{1}{\cosh^2(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2)} \right) \left( t \frac{\Delta_b}{\Delta_f} + 2J_0 \right), \quad (\text{E.13})$$

gdzie:

$$\frac{\Delta_b}{\Delta_f} = t\beta(n-1)(n-2).$$

Ostatnie równanie na  $T'_D$  jest następujące:

$$1 = 2J_B \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta \lambda_{\mathbf{k}}/2)}{\lambda_{\mathbf{k}}} \cos^2 k_x. \quad (\text{E.14})$$

Podsumowując, równania: (E.12)-(E.14) dają oprócz  $\mu_f$  i  $\Delta$  także  $T'_D$ .

Wyprowadzimy teraz równania na  $T_d$  i  $T_s$ . Pierwsze z nich:

$$\frac{1 + \delta}{2} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right),$$

gdzie:

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 (\cos k_x \pm \cos k_y)^2},$$

znak ” + ” odpowiada  $T_s$  a ” - ”  $T_d$ . Następnie:

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2).$$

Kolejne równania:

$$1 = 2J_B \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2)}{\lambda_{\mathbf{k}}} \cos^2 k_x,$$
$$0 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos k_x \cos k_y}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2),$$

Do tych równań dochodzą jeszcze (E.8) i (E.9). Czyli razem jest 6 równań na 5 parametrów porządku i temperaturę  $T_d$  albo  $T_s$ .

## Dodatek F: Pochodne temperaturowe parametrów porządku dla n=1

Wyliczymy tutaj zależności pochodnych parametrów porządku od wartości tych parametrów i temperatury potrzebne do wyliczenia ciepła właściwego  $C_V$  dla  $\delta = 0$ . Najpierw przypomnimy równania na te parametry. Ze wzoru (4.24) dostajemy:

$$1 = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right). \quad (\text{F.1})$$

Wzór (4.26) wynikający z różniczkowania energii swobodnej (4.29) względem  $\Delta_f$  jest następujący:

$$2\Delta_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh(\beta\lambda_{\mathbf{k}}/2). \quad (\text{F.2})$$

Równania wynikające z różniczkowania względem  $\Delta$  i  $\alpha$  są następujące:

$$0 = \frac{\sin \alpha}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos k_x \cos k_y}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right), \quad (\text{F.3})$$

$$1 = \frac{2J_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\cos^2 k_x + \cos \alpha \cos k_x \cos k_y)}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right). \quad (\text{F.4})$$

Przypominamy także, iż:  $\lambda_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2 \cos \alpha \cos k_x \cos k_y)}$ , gdzie  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2J_0\Delta_f\gamma_{\mathbf{k}} - \mu_f$ . Rozpatrzmy najpierw przypadek  $\pi/2 < \alpha < \pi$ . Wtedy w równaniu (F.3) nie ma  $\sin \alpha$ . W przypadku  $\alpha = \pi/2$ ,  $\pi$  prawa strona równania (F.3) jest tożsamościowo równa zero. Należy teraz zróżniczkować po temperaturze  $k_B T$  powyższe równania. Pochodne po parametrach wystąpią w zróżniczkowanych równaniach liniowo, co ułatwi ich obliczenie. Pojawiają się następujące pochodne po wyrażeniach  $\lambda_{\mathbf{k}}$  i  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ :

$$\lambda'_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\lambda_{\mathbf{k}}} (\varepsilon'_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Delta'\Delta(\cos^2 k_x + \cos^2 k_y + 2 \cos \alpha \cos k_x \cos k_y) - \Delta^2\alpha' \sin \alpha \cos k_x \cos k_y),$$

gdzie  $\varepsilon'_{\mathbf{k}} = -2J_0\Delta'_f\gamma_{\mathbf{k}} - \mu'_f$ . We wszystkich równaniach pojawi się także pochodna z następującego wyrażenia:

$$\left(\frac{\tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right)}{\lambda_{\mathbf{k}}}\right)' = -\frac{\lambda'_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}^2} \tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right) + \left(\frac{\beta}{2\lambda_{\mathbf{k}}}\lambda'_{\mathbf{k}} - \frac{\beta^2}{2}\right) \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right)} = X_{\mathbf{k}}.$$

Z równania (F.1) dostajemy:

$$0 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\varepsilon'_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta\lambda_{\mathbf{k}}}{2}\right) + \varepsilon_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}}\right). \quad (\text{F.5})$$



Dalej z (F.2):

$$2\Delta'_f = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \left( \frac{\varepsilon'_{\mathbf{k}}}{\lambda_{\mathbf{k}}} \tanh \left( \frac{\beta \lambda_{\mathbf{k}}}{2} \right) + \varepsilon_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} \right). \quad (\text{F.6})$$

Z równania (F.3) dostajemy:

$$0 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos k_x \cos k_y X_{\mathbf{k}}, \quad (\text{F.7})$$

natomiast z (F.4):

$$0 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos^2 k_x X_{\mathbf{k}}. \quad (\text{F.8})$$

Interesują nas rozwiązania poniższego równania liniowego:

$$\mathbf{A} \cdot \begin{pmatrix} \mu'_f \\ \Delta'_f \\ \alpha' \\ \Delta' \end{pmatrix} = \mathbf{d},$$

gdzie elementy macierzy  $\mathbf{A}$  i współrzędne wektora  $\mathbf{d}$  są dane przez równania (F.5)-(F.8).

Dla fazy  $d$  ( $\alpha = \pi$ ) wystarczy usunąć z macierzy  $\mathbf{A}$  trzeci rząd i trzecią kolumnę, a z wektora  $\mathbf{d}$  trzecią współrzędną. Natomiast w równaniu (F.8) za  $\cos^2 k_x$  podstawić  $\cos^2 k_x - \cos k_x \cos k_y$  i odpowiednio w czwartym wierszu  $\mathbf{A}$  oraz w czwartej współrzędnej  $\mathbf{d}$ . Tak powstała macierz przemnożyć przez  $(\Delta'_f, \mu'_f, \Delta')$  i oczywiście przyrównać do nowego wektora  $\mathbf{d}$ . Dla fazy  $s + id$  trzeba usunąć wiersze i kolumny o numerach 2 i 3, tak samo w wektorze  $\mathbf{d}$ , gdyż jedynymi zmiennymi parametrami są  $\Delta$  i  $\mu_f$ . Dla stanu, w którym  $\Delta = 0$  a  $\Delta_f \neq 0$  równaniami na minimum  $F$  są odpowiednio przekształcone równania (F.1) i (F.2). Różniczkując je względem  $k_B T$  dostajemy:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\cosh^2(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}/2)} (-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon'_{\mathbf{k}}), \\ 0 &= 2\Delta'_f + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} \frac{1}{\cosh^2(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}/2)} \left( \frac{-\beta^2}{2} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{\beta}{2} \varepsilon'_{\mathbf{k}} \right). \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

Równanie na pochodne po parametrach  $\Delta_f$  i  $\mu_f$  jest następujące:

$$\mathbf{B} \cdot \begin{pmatrix} \mu'_f \\ \Delta'_f \end{pmatrix} = \mathbf{h},$$

gdzie elementy macierzy  $\mathbf{B}$  i współrzędne wektora  $\mathbf{h}$  są dane równaniami (F.9).

## Dodatek G: Obliczenie całek występujących w $1/T_1$

We wzorze (4.45) występują całki, które można zapisać w ogólności następująco:

$$\frac{1}{\pi^4} \int_0^\pi \int_0^\pi d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \int_0^\pi \int_0^\pi d\mathbf{p} g(\mathbf{p})^* \delta(\lambda_{\mathbf{p}} - \lambda_{\mathbf{r}}), \quad (\text{G.1})$$

gdzie  $g(\mathbf{r})$  jest równe  $\sqrt{12/5}/(2 \cosh(\beta\lambda_{\mathbf{r}}/2))$ ,  $\sqrt{12/5}\varepsilon_{\mathbf{r}}/(2\lambda_{\mathbf{r}} \cosh(\beta\lambda_{\mathbf{r}}/2))$  lub  $\Delta_{\mathbf{r}\sigma}/(2\lambda_{\mathbf{r}} \cosh(\beta\lambda_{\mathbf{r}}/2))$ . Zmniejszyliśmy obszar całkowania ze względu na to, iż funkcja podcałkowa jest symetryczna względem zmiany znaku kwazipędu. Aby wycalkować po  $\omega = \lambda_{\mathbf{k}}$  należy przeprowadzić zamianę zmiennych. Przedstawimy ją w pięciu krokach dla  $\mathbf{p}$ .

1)  $x = \cos p_x$  i  $y = \cos p_y$ , obszar całkowania zmienia się do kwadratu, którego wierzchołki mają współrzędne:  $(1, 1)$ ,  $(1, -1)$ ,  $(-1, 1)$  i  $(-1, -1)$ .

2)  $u = x + y$  i  $v = x - y$ , obszarem całkowania jest kwadrat o wierzchołkach:  $(0, 2)$ ,  $(2, 0)$ ,  $(-2, 0)$  i  $(0, -2)$ .

3)

$$z = us + \frac{\mu_f \Delta'_f}{s},$$

$$w = v \sqrt{(1 - \cos \alpha)/2\Delta},$$

gdzie  $s = \sqrt{\Delta_f'^2 + (1 + \cos a) \Delta^2/2}$  oraz  $\Delta'_f = 2(2J_0\Delta_f + t\Delta_b)$ . Przyjmujemy, że  $z$  jest osią odciętych a  $w$  rzędnych. Obszarem całkowania jest trapez równoramienny, którego wierzchołki znajdują się w punktach:

$$A = \left( \frac{\mu_f \Delta'_f}{s}, 2\sqrt{(1 - \cos \alpha)/2\Delta} \right),$$

$$B = \left( \frac{\mu_f \Delta'_f}{s}, -2\sqrt{(1 - \cos \alpha)/2\Delta} \right),$$

$$C = \left( -2s + \frac{\mu_f \Delta'_f}{s}, 0 \right),$$

$$D = \left( 2s + \frac{\mu_f \Delta'_f}{s}, 0 \right).$$

O punktach tych można powiedzieć tyle, że punkt  $D$  leży bliżej środka układu współrzędnych niż punkt  $C$  natomiast środek odcinka łączącego te punkty jest odciętą punktów  $A$  i  $B$ . Dodatkowo odcięta punktu  $C$  jest zawsze mniejsza od zera.

4) Następną zamianą zmiennych to przejście do współrzędnych biegunowych,  $z = R \cos \phi$  i  $w = R \sin \phi$ .

5) W ostatnim kroku zmieniamy tylko  $R$  wprowadzając energię wzbudzeń za pomocą wzoru:  $R^2 = \omega^2 - \Delta^2 \mu_f^2 (1 + \cos \alpha) / (2s^2)$ . Po tej zamianie zmiennych  $\lambda_{\mathbf{p}}$  występujące we wzorze (G.1) przechodzi w  $\omega$  i można wykonać całkę po delcie Diraca.

Teraz należy tylko odpowiednio przeprowadzić całkowanie uwzględniając 10 możliwych przypadków trapezu równoramiennego. Moduły jacobianów pochodzących z zamian zmiennych wprowadzają pod całki wyrażenie zależne tylko od  $\omega$  i  $\cos \phi$ , dlatego wyrażenia zawierające  $\sin \phi$  w liczniku po wycałkowaniu po fazie dają zero. Jest to przyczyną tego, że w fazie  $d$  znika trzeci wyraz w (4.45). Wyraz ten znika także w fazie  $s + id$  dla  $\Delta_f = \Delta_b = 0$ , gdyż po zamianie zmiennych jacobiany wprowadzają funkcję zależną od  $\cos^2 \phi$ , a obszarem całkowania staje się kwadrat, którego środek znajduje się w początku układu współrzędnych a wierzchołki są położone na jego osiach.

## Bibliografia

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen, **14**, 818 (1911).
- [2] M. Cyrot, D. Pavuna, *Wstęp do nadprzewodnictwa, Nadprzewodniki wysokotemperaturowe*, PWN, Warszawa 1996; J. Stankowski, B. Czyżak, *Nadprzewodnictwo*, WNT, Warszawa 1999.
- [3] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [4] F. London, H. London, Physica **2**, 341 (1935); F. London, *Superfluids*, Vol. I, Wiley and Sons (1950).
- [5] V. L. Ginzburg, L. G. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [6] A. A. Abrikosow, Dokl. Akad. Nauk SSSR **86**, 489 (1952); Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [7] E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950); C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt, Phys. Rev. **78**, 487 (1950).
- [8] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [9] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [11] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Kwantowa teoria układów wielu cząstek*, PWN, Warszawa 1988.
- [12] B.S. Deaver, W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. **7**, 43 (1991); R. Doll, M. Näbauer, Phys. Rev. Lett. **7**, 51 (1991).
- [13] P. W. Anderson, P. Morel, Phys. Rev. **123**, 1911 (1961); A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **47**, 331 (1975).
- [14] R. Balian, N. R. Werthamer, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963); D. Fay, J. Appel, Phys. Rev. B **22**, 3173 (1980).
- [15] M. Sigrist, K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [16] A. Klejnberg, J. Spałek, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6553 (1999); J. Spałek, Phys. Rev. B **63**, 104513 (2001).
- [17] M. Lang, J. Müller, cond-mat/0302157.
- [18] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979); H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983); G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984); J.-P. Brison, L. Glémot, H. Suderow, A. Huxley, S. Kambe, J. Flouquet, Physica B **280**, 165 (2000).
- [19] L. D. Landau, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1956); Sov. Phys. JETP **5**, 101 (1957); Sov. Phys.

- JETP **8**, 70 (1959).
- [20] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).
- [21] R. Joynt, L. Taillefer, Rev. Mod. Phys. **74**, 235 (2002).
- [22] E. D. Bauer, R. P. Dickey, V. S. Zapf, M. B. Maple, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L759 (2001).
- [23] N. I. Karchev, K. B. Blagoev, K. S. Bedell, P. B. Littlewood, Phys. Rev. Lett. **86**, 846 (2001); D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, cond-mat/0312378.
- [24] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [26] P. Dai, B. C. Chakoumakos, G. F. Sun, K. W. Wong, Y. Xin, D. F. Lu, Physica C **243**, 201 (1995).
- [27] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
- [28] P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
- [29] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A **62**, 416 (1949).
- [30] E. Kaldis, E. Liarokapis, K.A. Müller (red.), *High- $T_c$  Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery*, Kluwer Academic Publishers 1997.
- [31] A. P. Mackenzie, Y. Maeno, Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- [32] K. A. Chao, J. Spalek, A. M. Oleś, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, L271 (1977); Phys. Rev. B **18**, 3453 (1978); J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **54**, 1317 (1985); P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu, Phys. Rev. Lett. **58**, 2790 (1987); G. Kotliar, J. Liu, Phys. Rev. B **38**, 5142 (1988).
- [33] J. Spalek, Phys. Rev. B **37**, 533 (1988).
- [34] Y. Suzumura, Y. Hasegawa, H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 401 i 2768 (1988); H. Fukuyama, Y. Hasegawa, Y. Suzumura, Physica C **135-155**, 1630 (1988).
- [35] P. W. Anderson, Physica C **341-348**, 9 (2000).
- [36] E. H. Lieb, F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968), Errata: Phys. Rev. Lett. **21**, 192 (1968).
- [37] M. Ogata, H. Shiba, Phys. Rev. B **41**, 2326 (1990).
- [38] D. K. K. Lee, P. A. Lee, cond-mat/9610075.

- [39] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [40] Metoda ta została szczegółowo omówiona w pracach: J. Spalek i J. M. Honig, *In Studies of High Temperature Superconductors*, red. A. Narlikar (Nova Science, New York 1991) vol. **8**, 1; J. Spalek i P. Gopalan, J. Phys. (France) **50**, 2869 (1989).
- [41] J. Spalek, J. Solid State Chem. **88**, 70 (1990); A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [42] H. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1391 (1997); A. Klejnberg, J. Spalek, Phys. Rev. B **57**, 12041 (1998).
- [43] J. Bünemann, W. Weber, Phys. Rev. B **55**, 4011 (1997), cond-mat/9611032; J. P. Lu, cond-mat/9601133;
- [44] S. Inagaki, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 596 (1975).
- [45] M. Cyrot, C. Lyon-Caen, J. Physique **36**, 253 (1975).
- [46] J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, W.A. Benjamin, Inc., Publishers, New York, Amsterdam, 1964.
- [47] Korzystamy tutaj z metody przedstawionej np. w pracy: K. Byczuk, J. Spalek, W. Wójcik, Phys. Rev. B **46**, 14134 (1992).
- [48] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa 1986.
- [49] H. Hasegawa, Phys. Rev. B **56**, 1196 (1997); T. Tonegawa, Prog. Theor. Phys. **51**, 1293 (1974).
- [50] P. W. Anderson, cond-mat/0504453; M. E. Ubbens, P. A. Lee, Phys. Rev. B **49**, 6853 (1994); P. A. Lee, N. Nagaosa, Phys. Rev. B **46**, 5621 (1992); G. Baskaran, Z. Zou, P. W. Anderson, Solid State Commun. **63**, 973 (1987).
- [51] L. C. Hebel, C. P. Slichter, Phys. Rev. **113**, 1504 (1959); C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, Publishers, New York, Evanston, and London, 1963.
- [52] T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 516 (1963).
- [53] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Krótki kurs fizyki teoretycznej Tom 2*, PWN, Warszawa 1986.
- [54] Y. Kitaoka, S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, cond-mat/0412288.
- [55] Y. Kitaoka, K. Ishida, S. Ohsugi, K. Fujiwara, K. Asayama, Physica C **185-189**, 98 (1991).
- [56] J. Koringa, Physica **16**, 601 (1950).
- [57] T. R. Chien, Z. Z. Wang, N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991).
- [58] M. Takigawa, H. Yasuoka, G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 873 (1987).

- [59] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, M. Kyogaku, K. Ishida, K. Asayama, T. Ohtani, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3054 (1992).

## Hund's rule coupling as the microscopic origin of the spin-triplet pairing in a correlated and degenerate band system

Andrzej Klejnberg and Jozef Spałek

Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, ulica Reymonta 4, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: [ufklejnb@jetta.if.uj.edu.pl](mailto:ufklejnb@jetta.if.uj.edu.pl) and [ufspalek@jetta.if.uj.edu.pl](mailto:ufspalek@jetta.if.uj.edu.pl)

Received 23 December 1998, in final form 15 June 1999

**Abstract.** We propose that the spin-triplet pairing can originate from the intraatomic Hund's rule exchange in a degenerate d-band system. The role of this interaction in the pairing is decisive when accounted for in conjunction with rather strong correlations induced by the direct Coulomb interactions. The superconducting-gap value is obtained in the saddle-point approximation for the Coulomb correlations, treated in the auxiliary Bose field approach, which is combined with the mean-field approximation of the BCS type for the pairing part.

The existence of an electronic counterpart of the spin-triplet superfluid  $^3\text{He}$  has not been demonstrated as yet. The discovery of superconductivity in a strongly anisotropic system  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [1] was followed by a conjecture [2] that this compound may provide an example of such a system. This conjecture is supported by the fact that the three-dimensional analogue  $\text{SrRuO}_3$  is an unusual metallic ferromagnet [2]. However, two specific features of this system should be emphasized. First, both the  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$  are Mott insulators with the spin  $S = 1$  [4]. On the other hand in the  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  system we encounter a large  $T^2$  term in resistivity, the Korringa-type relaxation in the nmr and a relatively large linear specific heat coefficient  $\gamma$ . So, this system can be regarded as an almost localized Fermi liquid [5]. Second, from an electronic point of view the  $\text{Ru}^{4+}$  ion contains two holes in a triply degenerate  $t_{2g}$  state, which hybridizes with the  $2p\pi^*$  states due to oxygen in the nominal  $2p^6$  configuration. Hence, the orbital effects in conjunction with the intraatomic Hund's rule coupling determine the system properties. Therefore, a natural question arises and concerns the connection between the Hund's rule (ferromagnetic) coupling and the triplet pairing. This question bears a direct analogy to that relating the antiferromagnetic kinetic exchange interaction and the singlet pairing in high- $T_c$  and heavy-fermion systems [6].

In this paper we propose a mechanism of spin-triplet pairing as originating from the intraatomic ferromagnetic (Hund's rule) coupling, which is furnished by the circumstance that the paired electrons can occupy locally different orbitals with quenched or zero orbital moment, so we can neglect the spin-orbit interaction. To make our argument transparent we consider here the simplest situation of a doubly degenerate band. It is easy to generalize the present results to an arbitrary degeneracy  $D > 1$ ; the main restrictions are caused by the band filling and the magnitude of the correlations. Our model thus differs from the spin-fluctuation mechanism [7], as well as from that induced by the intersite Coulomb interaction [8], as it includes pairing by the local exchange interaction in real space, which takes place between rather strongly



correlated electrons. We demonstrate that the paired state appears already on the saddle-point-approximation level; thus, the fluctuation-induced contribution can also be included as a higher order processes. We also show that the solution mediated by the intraatomic exchange leads in a straightforward manner to a nonstandard gap and, in particular, to the relation between the linear specific heat coefficients  $\gamma_S \sim \gamma_N/2$  [9] for superconducting (S) and normal (N) phases. More importantly, the sizable value of critical temperature  $T_S \approx 1$  K appears only when the band filling  $n$  is substantially greater than unity and less than half filling. Hence, the triplet pairing emerges when both the ferromagnetism with orbital ordering ( $n \approx 1$ ) [10] or antiferromagnetism ( $n \approx 2$ ) [11] become unstable. The results match roughly the band filling encountered in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , where we have on average (2/3) d holes per band per Ru atom.

We start from the simplest Hamiltonian for electrons in a  $D = 2$ -fold degenerate and correlated narrow band, which has the form

$$\mathcal{H} = \sum_{ijl\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{jl\sigma} + U \sum_{il} n_{il\uparrow} n_{il\downarrow} + (U - J) \sum_i n_{i1} n_{i2} - 2J \sum_i (\mathbf{S}_{i1} \cdot \mathbf{S}_{i2} + \frac{3}{4} n_{i1} n_{i2}). \quad (1)$$

We have assumed that the hopping integrals  $t_{ij}$  are the same for both orbitals  $l = 1, 2$ . Also, the intraorbital Coulomb interaction is  $U$ , and the interorbital interaction has been taken as  $U - J$ , where  $J > 0$  is the magnitude of the Hund's rule coupling. Both of these assumptions should not be crucial as we consider the physical quantities involving integration over the single-particle energies. To emphasize the physics of the problem we consider the equivalent (canonical) orbital model, since the generalization to the case of anisotropic band of  $e_g$  or  $t_{2g}$  symmetry does not pose any conceptual difficulty and will be dealt with separately.

The properties of the system characterized by (1) depend crucially on the magnitude of  $U$  and  $J > 0$  (both parameters are taken relative to the bare bandwidth  $W = 2z|t|$ , where  $z$  is the number of nearest neighbours). The condition for the onset of ferromagnetism in the Hartree–Fock approximation has the form of the form of the Stoner criterion  $U_{eff} \rho(\epsilon_F) = 1$ , where  $U_{eff} \equiv U + (D - 1)J$ , with  $D = 2$  and  $\rho(\epsilon_F) \sim 1/W$  being the density of states at the Fermi energy, per atom per spin. However, in the correlated state the contribution to the system energy  $\sim U$  is multiplied by the probability  $d^2 \equiv \langle n_{il\uparrow} n_{il\downarrow} \rangle$  of encountering a double occupancy on the same orbital, whereas the negative contribution  $\sim J$  is proportional to the local moment  $m_0 \equiv \langle (\sum_i \mathbf{S}_{i1})^2 \rangle$ . With the growing ratios  $U/W$  and  $J/W$  the direct Coulomb correlations are suppressed ( $d^2 \rightarrow 0$ ), whereas the local moment grows ( $m_0 \rightarrow S(S + 1)$ ), (where  $S = n/2$  is the total spin of aligned  $n \leq D$  electrons). In effect, the local spin-triplet correlations induced by the Hund's rule become essential close to (but below) the Stoner threshold, since the exchange energy overcomes the direct Coulomb contribution. Thus, the Stoner criterion for the correlated state should be also modified, as discussed below.

The Hund's rule pairing is expressed formally by the spin-triplet-pair-creation operators (acting on the vacuum state) defined as follows

$$A_{i1}^\dagger = a_{i1\uparrow}^\dagger a_{i2\uparrow}^\dagger \quad A_{i-1}^\dagger = a_{i1\downarrow}^\dagger a_{i2\downarrow}^\dagger \quad A_{i0}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{i1\uparrow}^\dagger a_{i2\downarrow}^\dagger + a_{i1\downarrow}^\dagger a_{i2\uparrow}^\dagger) \quad (2)$$

through which one can express the Hund's rule exchange part

$$\mathbf{S}_{i1} \cdot \mathbf{S}_{i2} + \frac{3}{4} n_{i1} n_{i2} = \sum_{m=-1}^1 A_{im}^\dagger A_{im} \quad (3)$$

In this representation the interorbital correlations are included explicitly in the pairing.

The correlations are accounted for in the auxiliary- (slave-) boson scheme through the following characterization of the atomic states [12]:

$$|0\rangle = e_i^\dagger |v\rangle \quad |l\sigma\rangle = p_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}^\dagger |v\rangle \quad |2l\rangle = d_{il}^\dagger f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}^\dagger |v\rangle$$

$$\begin{aligned}
|2\sigma\bar{\sigma}\rangle &= d_{i\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\bar{\sigma}}^\dagger |v\rangle & |2\sigma\rangle &= t_{i\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma}^\dagger |v\rangle \\
|3l\sigma\rangle &= s_{i1\sigma}^\dagger f_{i1\sigma}^\dagger f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow}^\dagger |v\rangle & |4\rangle &= g_i^\dagger f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i1\downarrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger f_{i2\downarrow}^\dagger |v\rangle.
\end{aligned} \tag{4}$$

The notation is self-explanatory: the Bose fields label respectively empty ( $e$ ), singly occupied ( $p_{i\sigma}$ ), doubly occupied configurations on the same orbital ( $d_i$ ), on different orbitals ( $d_\sigma$ ) and equal-spin ( $t_\sigma$ ) triplet states, as well as the triple ( $s_\sigma$ ) and the quadruple ( $g$ ) occupancies. Such formulation allows for a treatment of the dominant terms  $\sim U$  beyond the Hartree–Fock (H–F) approximation, as the result reduces to those obtained in H–F scheme with both  $U$  and  $J$  substantially smaller than  $W$ . The Hund's rule pairing is associated with two electrons on different orbitals, therefore we must project out triple and quadruple occupancies from interaction (3) and leave the fermionic part for double occupancies. After some algebra we obtain explicitly:

$$\begin{aligned}
A_{im}^\dagger A_{im} &= t_{i\sigma}^\dagger t_{i\sigma} B_{im}^\dagger B_{im} + s_{i1\sigma}^\dagger s_{i1\sigma} + s_{i2\sigma}^\dagger s_{i2\sigma} + g_i^\dagger g_i \\
&\quad \text{for } (m, \sigma) = (1, \uparrow) \text{ or } (-1, \downarrow) \\
A_{i0}^\dagger A_{i0} &= \frac{1}{2} (d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} n_{i1\uparrow} n_{i2\downarrow} + d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} S_{i1}^+ S_{i2}^- + s_{i1\uparrow}^\dagger s_{i1\uparrow} + s_{i2\downarrow}^\dagger s_{i2\downarrow} + g_i^\dagger g_i) \\
&\quad + \frac{1}{2} (d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} n_{i1\downarrow} n_{i2\uparrow} + d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} S_{i1}^- S_{i2}^+ + s_{i1\downarrow}^\dagger s_{i1\downarrow} + s_{i2\uparrow}^\dagger s_{i2\uparrow} + g_i^\dagger g_i)
\end{aligned} \tag{5}$$

where  $n_{i\sigma} = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ ,  $S_{il}^\sigma = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\bar{\sigma}}$ ,  $B_{i1}^\dagger = f_{i1\uparrow}^\dagger f_{i2\uparrow}^\dagger$  etc. In addition to the above relations we have the constraints [12], which in the present notation have the form:

$$Q_{i\sigma} = p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} + t_{i\sigma}^\dagger t_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_\sigma s_{i\bar{\sigma}}^\dagger s_{i\bar{\sigma}} + s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + g_i^\dagger g_i - f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} = 0 \tag{6}$$

$$R_i = e_i^\dagger e_i + \sum_{l\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + \sum_l d_{il}^\dagger d_{il} + \sum_\sigma (t_{i\sigma}^\dagger t_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}) + \sum_{l\sigma} s_{i\sigma}^\dagger s_{i\sigma} + g_i^\dagger g_i - 1 = 0 \tag{7}$$

As a result, the effective starting Hamiltonian with inclusion of constraints (6) and (7) is defined as:  $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} - \sum_{i\sigma} \lambda_{i\sigma}^{(1)} Q_{i\sigma} - \sum_i \lambda_i^{(0)} R_i - \mu \hat{N}_e$ , where  $\mu$  is the chemical potential for  $N_e$  fermions,  $\hat{N}_e = \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma}$  and  $\lambda_i^{(0)}$  and  $\lambda_{i\sigma}^{(1)}$  are the Lagrange multipliers.

A brief physical characterization of the formalism just introduced is in place. As is well known, the slave-boson approach in the case of the Hubbard model reproduces on one hand the main features of the Gutzwiller approach (see e.g. [20]), and on the other provides an interpolation between the Hartree–Fock and kinetic exchange limit, where it gives correctly the  $t^2/U$  contribution to the ground state energy in the mean-field approximation (see e.g. [19]). It also provides agreement with the principal results concerning the thermodynamics of the almost localized systems in the dynamic field approach (cf [16]). Therefore, the approach can be regarded as a good single-particle interpolative approach between the regimes of weakly and strongly correlated electrons. However to include the spin-fluctuation contribution [17, 18] we have to consider the Gaussian fluctuation around the saddle-point solution. The aim of this paper is to show that there is a nontrivial saddle-point contribution to the pairing, and to draw attention to its nontrivial consequences. The full analysis requires the inclusion of the quantum fluctuations and will be quite cumbersome in view of the large number of auxiliary fields introduced above.

In what follows we will make the saddle-point approximation and thus replace Bose operators with their expectation values and also put  $t_{i1} = t_{i-1} = d_{i\sigma} \equiv t$ ,  $\lambda_i^{(0)} = \lambda^{(0)}$ ,  $\lambda_{i\sigma}^{(1)} = \lambda^{(1)}$  and, subsequently, make the BCS-type decomposition of the pairing part, as for the 3d orbitals we have that  $J \approx (0.2-0.1)U$  (see also below). By carrying out this procedure, we obtain the effective Fermi liquid with renormalized characteristics such as the hopping integral and the magnitude of the pairing potential. However, this effective picture is not a free-particle picture, as we have to determine the renormalized parameters from the self-consistency

conditions. Explicitly, the effective Hamiltonian in the saddle-point approximation and with the local pairing included takes the following form

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{kl\sigma} (\Phi \epsilon_k - \bar{\mu}) n_{kl\sigma} + 2NUd^2 + 4N(U - J)t^2 \\ & + 2N(3U - 5J)(2s^2 + g^2) + \lambda^{(0)}N(e^2 + 4p^2 + 2d^2 + 4t^2 + 4s^2 + g^2 - 1) \\ & + 4\lambda^{(1)}N(p^2 + d^2 + 2t^2 + 3s^2 + g^2) - 2Jt^2 \sum_{i,m=-1,0,1} B_{im}^\dagger B_{im} \end{aligned} \quad (8)$$

where  $\bar{\mu} = \mu + \lambda^{(0)}$  and the band narrowing factor due to the correlations is

$$\Phi = \frac{16}{n(4-n)} [p(e+t) + (t+d)(p+s) + s(t+g)]^2. \quad (9)$$

The local pairing part is now expressed by the condensed Bose amplitude  $t$  combined with the BCS-type triplet-pairing amplitudes  $\langle f_{i1\sigma}^\dagger f_{i2\sigma'}^\dagger \rangle$ . The Bose amplitudes renormalize a rather large bare coupling constant  $J$  of a few tenths of an eV by at least an order of magnitude (see the figures below) and reduce drastically the critical temperature. This renormalization is caused by the circumstance that we have to project out all local configurations except triplets.

Hamiltonian (3) contains *local real-space pairing*  $\sim B_{im}^\dagger B_{im}$ . Decomposing the pairing operators in the mean-field manner of Bardeen–Cooper–Schrieffer type:  $B_{im}^\dagger B_{im} \rightarrow \langle B_{im}^\dagger \rangle B_{im} + \text{HC} - |\langle B_{im} \rangle|^2 + \frac{3}{4}(\langle n_{i1} \rangle n_{i2} + n_{i1} \langle n_{i2} \rangle - \langle n_{i1} \rangle \langle n_{i2} \rangle)$ , and taking the Fourier transform to the momentum space we obtain the Hamiltonian in the weak coupling (BCS approximation)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \approx \mathcal{H}_{BCS} = & \sum_{kl\sigma} E_k n_{kl\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} [\Delta_1 f_{k1\uparrow}^\dagger f_{-k2\uparrow}^\dagger + \Delta_{-1} f_{k1\downarrow}^\dagger f_{-k2\downarrow}^\dagger \\ & + \Delta_0 (f_{k1\uparrow}^\dagger f_{-k2\downarrow}^\dagger + f_{k1\downarrow}^\dagger f_{-k2\uparrow}^\dagger) + \text{HC}] + E_0 \end{aligned} \quad (10)$$

with  $E_k \equiv \Phi \epsilon_k - \bar{\mu}$ ,  $\bar{\mu} \equiv \mu + \lambda^{(0)} - \frac{3}{4}Jt^2n$ , and  $\Delta_m = \Delta_{\sigma\sigma'} = (-2Jt^2/N) \sum_{\mathbf{k}} \langle f_{k1\sigma}^\dagger f_{-k2\sigma'}^\dagger \rangle$ , and  $E_0$  expressing the remaining (operator-free) terms. Note that the weak-coupling approximation is applicable when  $Jt^2 \ll W\Phi$ . This condition is fulfilled and is checked *a posteriori*. Also, to obtain a good Hartree–Fock approximation for the energy in the normal state we must divide the term  $\frac{3}{4}(\langle n_{i1} \rangle n_{i2} + n_{i1} \langle n_{i2} \rangle - \langle n_{i1} \rangle \langle n_{i2} \rangle)$  by  $(\frac{n}{4})^2$  in  $E_k$  and  $E_0$ . Then in the Nambu convention, we can rewrite (10) in the form

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{f}_{\mathbf{k}} \mathbf{H}_{\mathbf{k}} \mathbf{f}_{\mathbf{k}} + E_0 + \sum_{\mathbf{k}} E_k \quad (11)$$

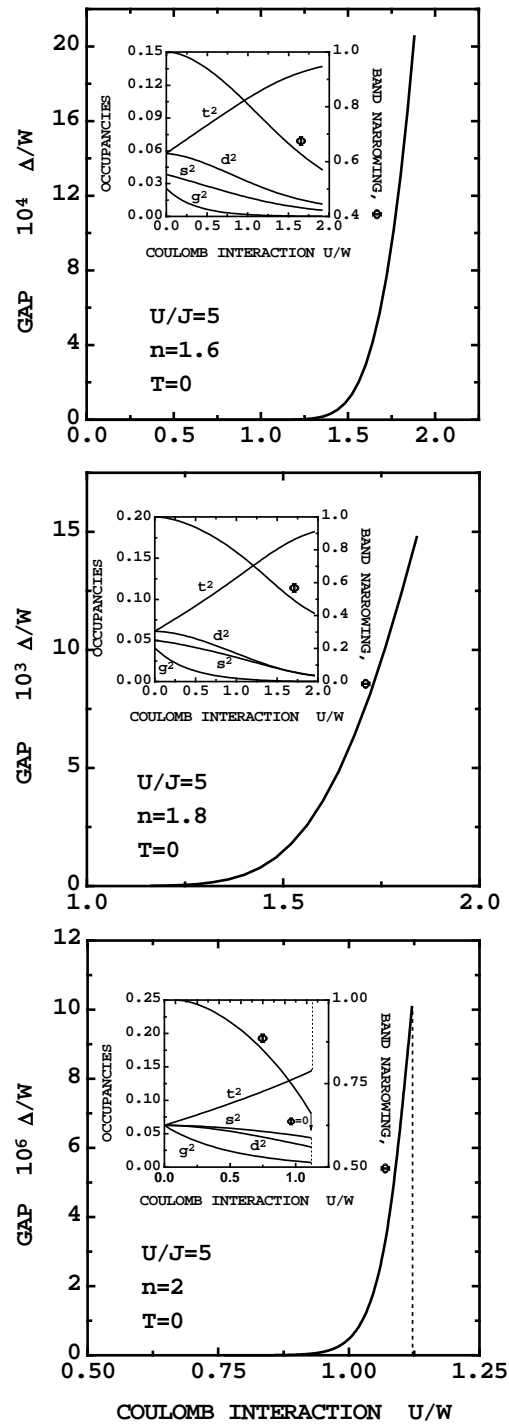
with  $\mathbf{f}_{\mathbf{k}}^\dagger \equiv (f_{k1\uparrow}^\dagger, f_{k1\downarrow}^\dagger, f_{-k2\uparrow}, f_{-k2\downarrow})$ , and

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 & \Delta_1 & \Delta_0 \\ 0 & E_{\mathbf{k}} & \Delta_0 & \Delta_{-1} \\ \Delta_1^* & \Delta_0^* & -E_{\mathbf{k}} & 0 \\ \Delta_0^* & \Delta_{-1}^* & 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_0 & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^\dagger & -E_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

where  $\hat{\sigma}_0$  is the unit  $2 \times 2$  matrix. This effective Hamiltonian expresses a two-band spin-triplet paired state with an interorbital pairing. Therefore, the pairing will become important in the correlated state, since the number of local triplet pairs grows with  $U$  and eventually becomes  $\sim (n-1)^2$ . Note also that the gap is  $\mathbf{k}$  independent, since it involves intraatomic pairing. This circumstance provides one of the principal differences with the case of liquid  $^3\text{He}$ . Here we have a two-orbital ( $l = 1, 2$ ) situation with the quenched d-orbit moment.

Parametrizing the gap in the standard form [13]

$$\Delta \equiv i(\mathbf{d} \cdot \hat{\sigma}) \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} -d_x + id_y & d_z \\ d_z & d_x + id_y \end{pmatrix} \quad (13)$$



**Figure 1.** The superconducting gap as a function of the amplitude of direct Coulomb interaction  $U/W$  for  $n = 1.6, 1.8$  and  $2.0$  (from top to bottom, respectively). The vertical dashed line in the bottom panel marks the Mott localization threshold. The insets provide the magnitude of the Bose fields and the band narrowing  $\Phi$ , all against  $U/W$ .

we obtain the eigenvalues  $\pm\lambda_{ks} \equiv [E_k^2 + |\mathbf{d}|^2 + s|\mathbf{q}|^2]^{1/2}$ , with  $s = \pm 1$ , and  $\mathbf{q} = i(\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*)$ . Hence, the free energy functional has the form

$$F = -2k_B T \sum_{k,s=\pm 1} \ln[1 + \exp(-\beta\lambda_{ks})] + 2 \sum_k [E_k - (\lambda_{k+} + \lambda_{k-})/2] + E_0 + \mu N_e. \quad (14)$$

Minimization with respect to  $d_i^*$  yields the gap equation

$$\hat{\Delta} = \frac{Jt^2}{N} \sum_{ks} \frac{\tanh(\beta\lambda_{ks}/2)}{2\lambda_{ks}} i(\mathbf{Q}_s \cdot \hat{\sigma}) \hat{\sigma}_y \quad (15)$$

where  $\mathbf{Q}_s = \mathbf{d} + s \frac{\mathbf{q} \times \mathbf{d}}{|\mathbf{q}|}$ . In the situation with the local (on-site) pairing one can expect that  $\Delta_{-1} = \Delta_1 = \Delta_0$ , so that  $|\mathbf{d}^2| = |\mathbf{q}|$  and  $\Delta^2 = 2|\mathbf{d}|^2$ . In that situation

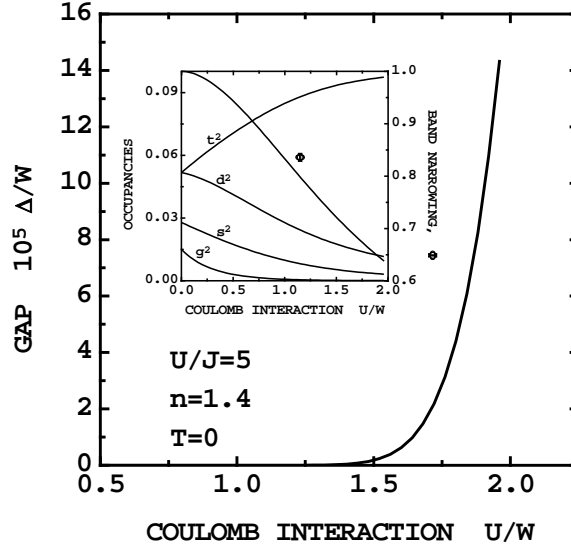
$$\begin{cases} \lambda_{k+} = \sqrt{E_k^2 + \Delta^2} \\ \lambda_{k-} = E_k \end{cases} \quad (16)$$

i.e. roughly half of the quasiparticle spectrum is gapped, and the gap is obtained by the BCS equation. In other words, the linear specific heat term  $\gamma_S$  appears also in the superconducting state and is about half of the value  $\gamma_N$  in the normal state.

To illustrate our results we computed the magnitude of the zero-temperature gap as a function of the Coulomb interaction  $U/W$ , for different values of band filling  $n \geq 1$  and  $U/J = 5$ . The amplitudes  $d$ ,  $t$ ,  $s$  and  $g$  of the Bose fields have been obtained from the minimization of  $F$  in the normal state, as the pairing is treated in the weak-coupling limit. The calculated results for  $n = 1.6, 1.8$  and  $2.0$  are displayed on the panel composing figure 1 (for the bare density of states  $\rho^0 = 1/W$ ). The optimized values of the Bose amplitudes, as well as the band narrowing  $\Phi$ , are displayed in the insets. Note that in each case  $t^2$  grows substantially with  $U/W$  and so does the gap. For the  $n = 1.4$  case, displayed in figure 2, the gap is an order of magnitude smaller compared to that for  $n = 1.6$ . For  $W \approx 1$  eV the gap is of the order of 1 K for reasonable value of parameters in the almost localized Fermi-liquid regime. For  $n = 1$ , the effective gap  $\Delta/W$  is negligible ( $\sim 10^{-12}$ ). For  $n \rightarrow 2$  the gap never becomes substantial (cf the bottom of figure 1), as the Mott-insulator boundary (cf the dashed line) is reached first via the first-order transition. Furthermore, for  $n = 2$ ,  $g^2 = e^2$  and  $s^2 = p^2$  because of the electron-hole symmetry. From these figures one can draw the conclusion that the isotropic triplet superconductivity state with the gap parameter

$$\Delta \approx W\Phi \sqrt{\frac{n}{2} \left(2 - \frac{n}{2}\right)} \exp\left(-\frac{W\Phi}{2Jt^2}\right)$$

should be possible to observe for the intermediate band filling  $1 < n < 2$ . This gap expression is multiplied by the additional factor  $D(D-1)/2$  for  $D > 2$ , if we think in terms of the equivalent-orbital model. One should also note that the paired state appears in the regime, where the *Stoner condition* is not yet fulfilled (see below for details). Also, for  $U/W = 1.5$ , we have displayed the results for  $J/W = 0.3$  and therefore, the Hund's rule coupling is only a small fraction of the band energy as  $\Phi \sim 1/2$ , and  $t^2 \sim 1/5$ . The value of the superconducting gap is thus strongly reduced by the presence of the factor  $t^2$ , making the BCS-type approximation applicable, if not realistic. More precisely, in the weak-coupling limit we should have  $W\Phi \gg Jt^2$ . The value of the gap will not grow indefinitely with increasing  $U$  (and  $J$ ), as the *Stoner criterion is crossed*, and the energy of the ferromagnetic state may become quickly lower than that of the superconducting state. This is because the magnetic moment grows linearly with  $J$ , not exponentially, as does  $\Delta$  in the paired state. The exponential factor  $\exp(-W\Phi/2t^2J)$  is contained also in the expression for the superconducting



**Figure 2.** The gap versus  $U/W$  for  $n = 1.4$ , corresponding to 0.7 particles per band per atom. This roughly represents the situation for  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

transition temperature  $T_S$ ; it contains the ratio of the quasiparticle band energy ( $\sim -W\Phi/4$ ) in the normal state to the effective coupling ( $Jt^2$ ).

The above weak-coupling approach will be modified in the strong-correlation regime:  $U \gg W$ , and for  $J \gtrsim W$ , where  $J$  will be replaced by the effective ferromagnetic intersite kinetic exchange  $\sim zt^2/(U - 3J)$  [15]. However, in this limit the Fermi liquid may not be stable.

As stated above, with increasing Coulomb interactions the triplet paired state stabilizes at the expense of nonmagnetic or antiferromagnetic states. This stabilization does not appear in the Hartree–Fock limit, since then  $t = d$ , and the gain in Hund's rule exchange energy for any triplet state (for  $n > 1$ ) is not sufficient to overcome the corresponding loss in the band energy. On the other hand, the renormalized Stoner criterion for the onset of the ferromagnetic state in the correlated state has the form [14]

$$\left[1 - \left(\frac{U}{U_c}\right)^2\right] \left[1 - \frac{U}{W} \frac{1 + U/2U_c}{1 + (U/U_c)^2}\right] - \frac{J}{W} = 0. \quad (17)$$

Taking the critical value for the Mott localization  $U_c \approx 2W$ , and the actual value  $U \approx W$  when the system is close to the first-order localization transition (cf figure 1, bottom), we obtain the critical value  $J = J_c$  for the onset of ferromagnetism as  $J_c/U = 1/3$ . Thus the paired state can be formed when the system is still paramagnetic. *Once the Stoner threshold is crossed over, the Hund's rule starts playing its usual role of the principal factor in magnetic-moment formation.* However, even then the coexistence of the spin-triplet superconductivity and itinerant ferromagnetism is possible. This subject will not be discussed in detail here, as it requires a separate analysis (it will introduce one additional self-consistent equation for the magnetic moment)

From the above discussion, one can draw a general conclusion concerning the pairing in a correlated electronic system. The exclusion of double occupancies on the same orbital favours local interorbital configurations. In this respect, the present pairing is an analogue of

the exchange-induced singlet pairing in the high- $T_c$  systems [15]. However, in our situation, the system is *below* the Mott–Hubbard localization threshold, so it can be described in the Fermi-liquid (albeit almost-localized) category. Actually, the Mott localization is of the first order [14] and takes place *before* the quantum critical point ( $\Phi = d = 0$ ) is reached.

Concluding, our model of pairing, based on the Hund’s rule coupling, provides two new important features: (i) it introduces paired states into the standard discussion of the magnetic phase diagram of correlated and degenerate systems, (ii) supplies an opportunity of studying real space pairing in the correlated system with rather well known (Fermi-liquid) nature of the ground state and (iii) it opens up the possibility of studying the coexistence of ferromagnetism and spin-triplet superconductivity. Therefore, it can be regarded as a tractable model situation comprising both the correlated nature of electrons and the exchange-induced local pairing among them.

### Acknowledgment

This work was supported by the KBN grant No 2 P03B 129 12.

### References

- [1] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T and Bednorz J G 1994 *Nature* **372** 532
- [2] Rice T M and Sigrist M 1995 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** L643
- [3] Klein L, Dodge J S, Ahn C H, Snyder G J, Geballe T H, Beasley M R and Kapitulnik A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2774
- [4] Nakatsuji S, Ikeda S and Maeno Y 1997 *J. Phys. Soc. Japan* **66** 1868  
Cava R J, Batlog B, Kiyono K, Takagi H, Krajewski J J, Peck W F Jr, Rupp L W Jr and Chen C H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11 890
- [5] Nishizaki S, Maeno Y and Fujita T 1996 *J. Phys. Soc. Japan* **65** 1876
- [6] Ruckenstein A E, Hirschfeld P J and Appel J 1987 *Phys. Rev. B* **36** 857  
Suzumura Y, Hasegawa Y and Fukuyama H 1988 *J. Phys. Soc. Japan* **57** 2768
- [7] Mazin I I and Singh D J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 733
- [8] Agterberg D F, Rice T M and Sigrist M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3374
- [9] Maeno Y, Nishizaki S, Yoshida K, Ikeda S and Fujita T 1996 *J. Low Temp. Phys.* **105** 1577
- [10] Kugel K I and Khomskii D I 1973 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **64** 1429 (Engl. transl. 1973 *Sov. Phys.–JETP* **37** 725)  
Inagaki S and Kubo R 1973 *Int. J. Magn.* **4** 1399  
Spałek J and Chao K A 1980 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 5241
- [11] Hasegawa H 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1196
- [12] Hasegawa H 1997 *J. Phys. Soc. Japan* **66** 1391
- [13] Sigrist M and Ueda K 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 239
- [14] Klejnberg A and Spałek J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12 041
- [15] Klejnberg A and Spałek J unpublished
- [16] Georges A, Kotliar G, Krauth W and Rozenberg M 1996 *Rev. Mod. Phys.* **68** 13
- [17] Lavagna M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 142
- [18] Wölfle P and Li T 1990 *Z. Phys.* **78** 45
- [19] Korbel P 1997 *PhD Thesis* Jagiellonian University, Kraków
- [20] Spałek J and Wójcik W 1995 *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals* ed A Fujimori and Y Tokura (Berlin: Springer) pp 41–65