1. Wykorzystując teorię liniowej odpowiedzi ~~obliczyć~~ znaleźć postać tensora przewodnictwa elektrycznego. Jako pole zaburzające przyjmiemy pole elektryczne jednorodne w przestrzeni, ale oscylujące w czasie:

$$\vec{F}_t = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right]\vec{F}(E),$$

gdzie $\vec{F}$ jest ~~polem~~ natężeniem pola elektrycznego (używamy $\vec{F}$ zamiast $\vec{E}$, aby uniknąć eventualnej pomyłki z energią). Pole elektryczne sprzęga się ~~do~~ z operatorem elektrycznego momentu dipolowego (obserwabli):

$$\hat{\vec{P}} = \int d^3r\ \vec{r}\cdot\hat{\rho}(\vec{r}).$$

Rozwiązanie:

Teoria liniowej odpowiedzi pozwala na zbadanie reakcji układu pod wpływem ~~zewnętrznego~~ zewnętrznych perturbacji. W tym celu wykorzystamy wyprowadzony na wykładzie wzór Kubo:

$$\boxed{\Delta A_t = \langle\hat{A}\rangle_t - \langle\hat{A}\rangle_0 = \frac{1}{2\pi\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\ F(E)\, G^{ret}_{AB}(E+i0^+)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right]},$$

gdzie $i0^+$ jest to tzw. czynnik uzbieżniający, sprawiający że spełniony jest warunek brzegowy $\Delta A_t \xrightarrow[t\to-\infty]{} 0$. Pole F_t jest włączane w sposób adiabatyczny.

~~$G^{ret}_{AB}(E+i0^+)$~~

$G^{ret}_{AB}(t,t')$ jest dwuczasową retardowaną funkcją Greena, tj.

$$G^{ret}_{AB}(t,t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i\,\theta(t-t')\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_-\rangle_0$$

notacja Zubariewa

Wracając do naszego problemu mamy:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} q_i\, \delta(\vec{r}-\vec{r}_i),$$

dla N punktowych ładunków q_i rozmieszczonych w położeniach $\vec{r}_i(t)$, zatem

$$\hat{\vec{P}} = \int d^3r\, \vec{r} \sum_{i=1}^{N} q_i\, \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} q_i \vec{r}_i$$

Człon oddziaływania z zewnętrznym polem elektrycznym ma, więc postać:

$$V_t = -\vec{P}\cdot\vec{F}_t = -\frac{1}{2\pi\hbar^2}\sum_{\alpha}^{(x,y,z)}\int_{-\infty}^{+\infty} dE\, \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right] P^\alpha F^\alpha(E)$$

Będziemy zainteresowani wpływem pola elektrycznego na gęstość prądu, ~~których~~ które ~~wartość~~ ~~określona~~ są dana ~~jest~~ równaniem:

$$\vec{j} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N} q_i \dot{\vec{r}}_i = \frac{1}{V}\dot{\vec{P}}$$

Przy braku pola elektrycznego:

$$\langle\vec{j}\rangle_0 = 0$$

...tem po włączeniu pola mamy:

$$\langle j^\beta\rangle_t = -\frac{1}{\hbar}\sum_\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, F^\alpha_{t'} \langle\langle j^\beta(t); P^\alpha(t')\rangle\rangle$$

W reprezentacji energetycznej przybiera ~~to~~ powyższe równanie postać:

$$\langle j^\beta\rangle_t = \frac{1}{2\pi\hbar}\sum_\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right]\sigma^{\alpha\beta}(E)\, F^\alpha(E)$$

wzór Kubo

Równanie to jest kwantową wersją prawa Ohma, natomiast $\sigma^{\alpha\beta}(E)$ jest tensorem przewodnictwa elektrycznego:

$$\sigma^{\alpha\beta}(E) \equiv -\frac{1}{\hbar}\langle\langle j^\beta ; P^\alpha\rangle\rangle_E$$

retardowane funkcje Greena

Wyrażenie to ciągle można przepisać w wygodniejszej formie w tym celu wykorzystamy czasową jednorodność funkcji ~~gr~~ Greena (jest dana przez tetę Heaviside'a):

$$\sigma^{\alpha\beta}(E) = -\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle\langle j^\beta(0); P^\alpha(-t)\rangle\rangle \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right] =$$

korzystając z tety Heaviside'a

$$= \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty \langle [j^\beta, P^\alpha(-t)]_-\rangle \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right] =$$

całkowanie przez części

oscyluje (nieistotne)

$$= \frac{\langle [j^\beta(0), P^\alpha(-t)]_-\rangle}{E+i0^+}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right]\Big|_0^\infty +$$

$$\exp\left(-\frac{0^+ t}{\hbar}\right)\xrightarrow[t\to\infty]{} 0$$

$$-\int_0^\infty dt\, \frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E+i0^+)t\right]}{E+i0^+}\frac{d}{dt}\langle [j^\beta(0), P^\alpha(-t)]_-\rangle =$$

$$= - \frac{\langle [j^{\beta}(0) , P^{\alpha}(0)]_- \rangle}{E + i0^+} + \int_0^{\infty} dt \langle [j^{\beta}(0) , \dot{P}^{\alpha}(-t)]_- \rangle \frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E + i0^+)t \right]}{E + i0^+} =$$

$$= - \frac{\langle [j^{\beta} , P^{\alpha}]_- \rangle}{E + i0^+} + iV \frac{\langle\langle j^{\beta} ; j^{\alpha} \rangle\rangle_E}{E + i0^+}$$

$$[j^{\beta} , P^{\alpha}]_- = \frac{1}{V} \sum_{ij} q_i q_j [\dot{r}_i^{\beta} , r_j^{\alpha}]_- = \frac{1}{V} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{m_i} [p_i^{\beta} , r_j^{\alpha}] =$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{ij} q_i q_j \frac{\hbar}{i} \frac{\delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}}{m_i} \underset{\substack{\text{gdy } q_i = q \ \forall_i \\ m_i = m}}{=}$$

$$= - i\hbar \frac{N}{V} \frac{q^2}{m(E + i0^+)} \delta_{\alpha\beta}$$

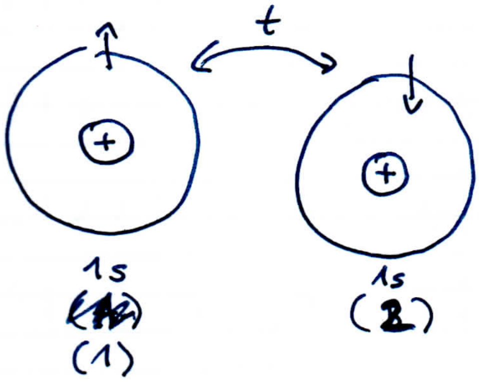
Ostatecznie:

retardowane funkcje Greena prąd-prąd

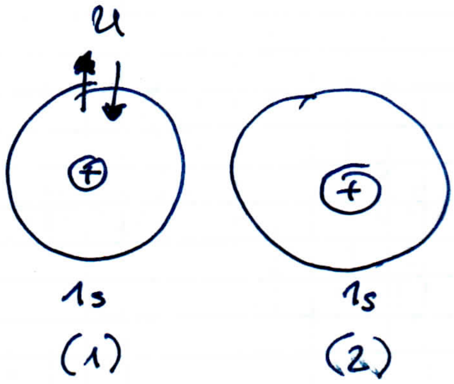
$$\boxed{\sigma^{\alpha\beta}(E) = \underbrace{i\hbar \frac{(N/V) q^2}{m(E + i0^+)} \delta_{\alpha\beta}}_{\substack{\text{przewodnictwo} \\ \text{nieoddziałujących} \\ \text{elektronów} \\ \text{(odpowiednik klasycznej} \\ \text{teorii Drudego)}}} + \underbrace{iV \frac{\langle\langle j^{\beta} ; j^{\alpha} \rangle\rangle_E}{E + i0^+}}_{\substack{\text{mówi o oddziały-} \\ \text{waniach między} \\ \text{elektronami}}}}$$

2) Znaleźć rozwiązanie modelu Hubbarda dla ~~po~~ cząsteczki H_2 posługując się metodą ścisłej diagonalizacji, przy czym ograniczyć przestrzeń stanów do dwóch orbitali 1s oraz rozpatrzeć dwa elektrony. Przedyskutować wynik w zależności od całki przeskoku t oraz stałej sprzężenia kulombowskiego U. Skorzystać z symetrii hamiltonianu.

Rozwiązanie:



hopping między atomami



oddziaływanie elektronów znajdujących się na tym samym węźle.

Hamiltonian Hubbarda w tym przypadku:

$$\hat{H} = \underbrace{t\sum_{\sigma}\left(a^{+}_{1\sigma}a_{2\sigma} + a^{+}_{2\sigma}a_{1\sigma}\right)}_{\hat{H}_t} + \underbrace{U\left(\hat{n}_{1\uparrow}\hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow}\hat{n}_{2\downarrow}\right)}_{\hat{H}_U}$$

Warto jest wybrać bazę stanów zgodną z symetriami hamiltonianu, bo wtedy macierz hamiltonianu klatkuje się i łatwiej jest go zdiagonalizować.

naszym przypadku $\hat{H}_t$ oraz $\hat{H}_u$ nie zmieniają wartości całkowitego spinu oraz rzutu spinu na oś z stanu na który działają, czyli

$$[\hat{S}, \hat{H}] = 0 \qquad [\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$$

oznacza to, że ~~spin~~ $\hat{S}$ oraz $\hat{S}_z$ są ~~całkowici~~ ~~m~~ zachowywane w tym przypadku. Wybieramy zatem bazę stanów o określonym S oraz S_z:

Stany trypletowe $(S=1)$

$$\begin{cases} |1\rangle = |\uparrow_1 \uparrow_2\rangle = a^+_{1\uparrow} a^+_{2\uparrow} |0\rangle & (S_z = 1) \\ |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle + |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^+_{1\uparrow} a^+_{2\downarrow} + a^+_{1\downarrow} a^+_{2\uparrow}\right)|0\rangle & (S_z = 0) \\ |3\rangle = |\downarrow_1 \downarrow_2\rangle = a^+_{1\downarrow} a^+_{2\downarrow} |0\rangle & (S_z = -1) \end{cases}$$

Stany singletowe $(S=0)$

$$\begin{cases} |4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1 \downarrow_1\rangle - |\uparrow_2 \downarrow_2\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^+_{1\uparrow} a^+_{1\downarrow} - a^+_{2\uparrow} a^+_{2\downarrow}\right)|0\rangle & (S_z = 0) \\ |5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1 \downarrow_1\rangle + |\uparrow_2 \downarrow_2\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^+_{1\uparrow} a^+_{1\downarrow} + a^+_{2\uparrow} a^+_{2\downarrow}\right)|0\rangle & (S_z = 0) \\ |6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^+_{1\uparrow} a^+_{2\downarrow} - a^+_{1\downarrow} a^+_{2\uparrow}\right)|0\rangle & (S_z = 0) \end{cases}$$

Ponieważ $[\hat{S}, \hat{H}] = 0$ oraz $[\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$, więc stany trypletowe i singletowe nie mieszają się, a co więcej także stany o różnych S_z się nie mieszają.

$$\frac{t}{\sqrt{2}}\sum_\sigma\left(a^+_{1\uparrow}a^+_{2\downarrow}\delta_{\sigma\uparrow}+a^+_{2\uparrow}a^+_{1\downarrow}\delta_{\sigma\uparrow}-a^+_{1\downarrow}a^+_{2\uparrow}\delta_{\sigma\downarrow}-a^+_{2\downarrow}a_{1\uparrow}\delta_{\sigma\downarrow}\right)|0\rangle=$$

$$=\frac{t}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle+|\uparrow_2\downarrow_1\rangle-|\downarrow_1\uparrow_2\rangle-|\downarrow_2\uparrow_1\rangle\right)=2t|6\rangle$$

W analogiczny sposób można pokazać, że

$\hat{H}_t|6\rangle=2t|5\rangle$ ← hermitowskość hamiltonianu

$$\hat{H}_t|4\rangle=t\sum_\sigma\left(a^+_{1\sigma}a_{2\sigma}+a^+_{2\sigma}a_{1\sigma}\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^+_{1\uparrow}a^+_{1\downarrow}-a^+_{2\uparrow}a^+_{2\downarrow}\right)|0\rangle=$$

$$=\frac{t}{\sqrt{2}}\sum_\sigma\left(-a^+_{1\sigma}a_{2\sigma}a^+_{2\uparrow}a^+_{2\downarrow}+a^+_{2\sigma}a_{1\sigma}a^+_{1\uparrow}a^+_{1\downarrow}\right)|0\rangle=$$

$\delta_{\sigma\uparrow}-a^+_{2\uparrow}a_{2\sigma}$ $\delta_{\sigma\uparrow}-a^+_{1\uparrow}a_{1\sigma}$

$\delta_{\sigma\downarrow}-a^+_{2\downarrow}a_{2\sigma}$ $\delta_{\sigma\downarrow}-a^+_{1\downarrow}a_{1\sigma}$

$$=\frac{t}{\sqrt{2}}\sum_\sigma\left(-a^+_{1\uparrow}a^+_{2\downarrow}\delta_{\sigma\uparrow}+a^+_{1\downarrow}a^+_{2\uparrow}\delta_{\sigma\downarrow}+a^+_{2\uparrow}a^+_{1\downarrow}\delta_{\sigma\uparrow}-a^+_{2\downarrow}a^+_{1\uparrow}\delta_{\sigma\downarrow}\right)|0\rangle$$

$$=\frac{t}{\sqrt{2}}\left(-\cancel{|\uparrow_1\downarrow_2\rangle}+\cancel{|\downarrow_1\uparrow_2\rangle}+\cancel{|\uparrow_2\downarrow_1\rangle}-\cancel{|\downarrow_2\uparrow_1\rangle}\right)=0$$

$\hat{H}_U$ jest niezerowe na stanach które mają dwa elektrony na tych samych atomach, czyli

$\hat{H}_U|6\rangle=0$

$$\hat{H}_u|4\rangle = U\left(\hat{n}_{1\uparrow}\hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow}\hat{n}_{2\downarrow}\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\downarrow_1\rangle - |\uparrow_2\downarrow_2\rangle\right) =$$

$$= \frac{U}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\downarrow_1\rangle - |\uparrow_2\downarrow_2\rangle\right) = U|4\rangle$$

$$\hat{H}_u|5\rangle = U\left(\hat{n}_{1\uparrow}\hat{n}_{1\uparrow} + \hat{n}_{2\uparrow}\hat{n}_{2\downarrow}\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\downarrow_1\rangle + |\uparrow_2\downarrow_2\rangle\right) =$$

$$= \frac{U}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\downarrow_1\rangle + |\uparrow_2\downarrow_2\rangle\right) = U|5\rangle$$

Macierz hamiltonianu możemy zatem zapisać w postaci:

zerowe, bo $[\hat{H},\hat{S}_z]=0$

podprzestrzeń trypletowa

zerowe, bo $[\hat{H},\hat{S}]=0$

$$H = \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}\begin{array}{cccccc|c} \langle 1| & \langle 2| & \langle 3| & \langle 4| & \langle 5| & \langle 6| & \\ \end{array}$$

$$H = \begin{array}{cc} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & U & 2t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2t & 0 \end{pmatrix} & \begin{matrix} |1\rangle \\ |2\rangle \\ |3\rangle \\ |4\rangle \\ |5\rangle \\ |6\rangle \end{matrix} \end{array}$$

zerowe, bo $[\hat{H},\hat{S}]=0$

podprzestrzeń singletowa

Energie własne:

$E_1 = E_2 = E_3 = 0$ ← trójkrotna degeneracja.

$E_4 = U$

$$\begin{vmatrix} U-\lambda & 2t \\ 2t & U-\lambda \end{vmatrix} = \lambda(\lambda-U) - 4t^2 = \lambda^2 - U\lambda - 4t^2 = 0$$

$$\Rightarrow \lambda_\pm = \frac{U}{2} \pm \frac{U}{2}\sqrt{1+\left(\frac{4t}{U}\right)^2}$$

w granicy silnie oddziałujących cząstek: ($\frac{4t}{U} \ll 1$)

$$E_\pm = \frac{U}{2} \pm \frac{U}{2}\sqrt{1+\left(\frac{4t}{U}\right)^2} \simeq \frac{U}{2} \pm \frac{U}{2}\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{4t}{U}\right)^2\right) = \begin{cases} U + \frac{4t^2}{U} & \text{„+"} \\ -\frac{4t^2}{U} & \text{„−"} \end{cases}$$