UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH Prírodovedecká fakulta

Ústav fyzikálnych vied

Štúdium nábojového a spinového usporiadania v silne korelovaných systémoch DIZERTAČNÁ PRÁCA

RNDr. Martin Žonda

2010

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH Prírodovedecká fakulta

Ústav fyzikálnych vied

Štúdium nábojového a spinového usporiadania v silne korelovaných systémoch DIZERTAČNÁ PRÁCA

Študijný program:	Všeobecná fyzika a matematická fyzika
Pracovisko:	Ústav experimentálnej fyziky SAV, Košice
Vedúci záverečnej práce:	RNDr. Pavol Farkašovský, CSc.

Košice 2010

RNDr. Martin Žonda

Poďakovanie

Na tomto mieste by som rád poďakoval každému, kto mi umožnil venovať sa štúdiu silne korelovaných systémov a kto mi pomohol pri spracovaní predkladanej práce. Predovšetkým ďakujem môjmu školiteľovi RNDr. P. Farkašovskému, CSc. za jeho vedenie, nezištne venovaný čas, cenné rady a pripomienky. Za pomoc, cenné rady a spoluprácu pri riešení mnohých problémov ďakujem RNDr. H. Čenčarikovej, PhD. Moja vďaka patrí aj ostatným kolegom a učiteľom z Ústavu experimentálnej fyziky SAV a Ústavu fyzikálnych vied UPJŠ v Košiciach, ktorí ma nielen veľa naučili, ale aj vytvorili prostredie, v ktorom bolo radosť študovať a pracovať. V neposlednom rade by som chcel poďakovať mojim rodičom, súrodencom a priateľom za všetko a oveľa viac. The behavior of large and complex aggregates of elementary particles, it turns out, is not to be understood in terms of a simple extrapolation of the properties of a few particles. Instead, at each level of complexity entirely new properties appear, and the understanding of the new behaviors requires research which I think is as fundamental in its nature as any other.

P. W. Anderson, More is Different, Science, 1972

Obsah

1	Úvo	od		6
2	\mathbf{Pre}	Prehľad o súčasnom stave problematiky		
	2.1	Teore	tické práce	9
		2.1.1	Model Falicova-Kimballa	10
		2.1.2	Zovšeobecnený model Falicova-Kimballa	17
2.2 Experimentálne práce		imentálne práce	22	
		2.2.1	Nehomogénne nábojové a spinové usporiadania	23
		2.2.2	Valenčné prechody a prechody kov-izolátor	25
3 Metódy				28
3.1 Exaktná numerická diagonalizácia		ná numerická diagonalizácia	28	
	3.2	Lancz	osova metóda	29
	3.3	Metóo	da kanonických transformácií	32
	3.4	Exakt	ná diagonalizácia na malých klástroch	33
	3.5 Aproximatívna metóda na štúdium základného stavu modelu Fali		imatívna metóda na štúdium základného stavu modelu Falicova-	
Kimballa		Kimb	alla	35
		da kanonických transformácií a termodynamické vlastnosti modelu		
		va-Kimballa	35	
	3.7	3.7 Grand-kanonické Monte Carlo		36
	3.8Kanonické Monte Carlo		nické Monte Carlo	38
			ové Monte Carlo	43
4	Výs	ledky		46
	4.1	Štúdiu	um základného stavu	46
		4.1.1	Základný stav modelu Falicova-Kimballa na neideálnej mriežke .	46
		4.1.2	Vplyv nelokálnych interakcií na základný stav modelu Falicova-	
			Kimballa	49
		4.1.3	Nehomogénne nábojové a spinové usporiadania v zovšeobecne-	
			nom modeli Falicova-Kimballa	53
		4.1.4	Symetrický prípad zovšeobecneného modelu Falicova-Kimball s	
			nenulovou interakciou U_{ff}	56

4.2		${ m \check{S}}$ túdium termodynamických vlastností \ldots		
		4.2.1	Termodynamika zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa	62
		4.2.2	Kanonické Monte-Carlo a konvenčný model Falicova-Kimballa .	66
		4.2.3	Termodynamika modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze	70
4.2.4 Fázové prechody v neutrálnom prípade konvenčného mode		Fázové prechody v neutrálnom prípade konvenčného modelu Falico	va-	
			Kimballa	75
		4.2.5	Fázové prechody v trojrozmernom modeli Falicova-Kimballa	79
5	Záv	er		87
R	efere	ncie		90
Zo	oznar	n publ	likácií	96
$\mathbf{P}_{\mathbf{I}}$	rílohy	у		98
	Α. Γ	The inf	luence of lattice deffects on the ground state properties of the	
	Falicov-Kimball model in two dimensions			
	В.С	Fround	states of the Falicov-Kimball model extended by nonlocal Coulomb	
		intera	ctions	102
	С. Т	The infl	uence of nonlocal Coulomb interaction on ground-state properties	
		of the	Falicov-Kimball model in one and two dimensions	107
	D. (Charge	and magnetic order in the spin-one-half Falicov-Kimball model	
		with I	Hund coupling in two dimensions	122
	Е.С	Fround	states of the spin-one-half Falicov-Kimball model with Hund coup-	
		ling ir	two dimensions	128
	F.P	hase ti	cansitions in the generalized spin-one-half Falicov-Kimball model	
		in two	dimensions	131
	G. 1	Numerio	cal studies of the generalized spin-one-half Falicov-Kimball model	
		in one	e and two dimensions	141
	Н. 1	hermo	dynamics of the Generalized Spin-One-Half Falicov-Kimball Model	
	. –	in Tw	o Dimensions	146
	1. T	hermod	ynamics of the three-dimensional Falicov-Kimball model	149

1 Úvod

Na pochopenie fyzikálnych dejov, ktoré prebiehajú v silne korelovaných elektrónových systémoch sa vynakladá extrémne úsilie. Tieto systémy totiž vykazujú početné exotické vlastnosti s veľkým aplikačným potenciálom. Stačí spomenúť, že do tejto triedy spadajú napríklad vysokoteplotné supravodiče, materiály vykazujúce kolosálnu magnetozeristanciu, polokovy, pozorujú sa v nich prechody kov-izolátor indukované malou zmenou vonkajších podmienok, nehomogénne nábojové a magnetické usporiadania, vykazujú rôzne nelineárne optické vlastnosti a podobne.

Z fyzikálneho hľadiska je dôležité, že ide predovšetkým o zlúčeniny prvkov, ktoré majú čiastočne zaplnené f a d orbitály, teda zlúčeniny prechodových kovov, lantanoidov (kovy vzácnych zemín) a aktinoidov. Na rozdiel od jednoduchých kovov a polovodičov, hrá v silne korelovaných elektrónových systémoch dôležitú úlohu coulombovská interakcia medzi elektrónmi. Podľa pásovej teórie je jedným z dôvodov silného vplyvu tejto interakcie to, že v zlúčeninách prechodových kovov, lantanoidov a aktinoidov sú elektrónové energetické pásy podstatne užšie ako v kovoch alebo polovodičoch. Presnejšie povedané pomer efektívnej coulombovskej interakcie medzi elektrónmi k šírke energetického pásu je podstatne väčší ako v prípade kovov, čo spôsobuje, že elektróny sú korelované a nie je ich možné považovať za vzájomne nezávislé. Predpokladá sa, že práve tieto korelácie spolu s veľkým množstvom stupňov voľnosti, súvisiacich s možným nábojovým a spinovým usporiadaním, vedú v silne korelovaných materiáloch k spomínaným netriviálnym vlastnostiam. Napriek intenzívnemu štúdiu však stále nie je jasné, ako k tomu dochádza a akú úlohu zohrávajú ďalšie faktory, ako je napríklad štruktúra mriežky, vplyv rôznych interakcií a podobne. Práve preto je naším dlhodobým zámerom čo najviac priblížiť teoretické modely, ktoré sa používajú na popis silne korelovaných systémov, k reálnym materiálom a preskúmať aký vplyv majú rôzne interakcie a mechanizmy na ich vlastnosti. V predkladanej práci sme sa sústredili na štúdium nábojového a spinového usporiadania a štúdium fázových prechodov, ktoré s týmito usporiadaniami súvisia. Zaujímame sa predovšetkým o rôzne nehomogénne usporiadania a iné exotické štruktúry, ktoré sa pozorujú v mnohých materiáloch, pritom ich formovanie nie je jednoduché vysvetliť. Záujem o takéto z klasického pohľadu neprirodzené štruktúry výrazne vzrástol po tom, čo boli pozorované vo vysokoteplotných supravodičoch a materiáloch, ktoré vykazujú kolosálnu magnetorezistenciu. Súvis nehomogénnych usporiadaní s javmi ako je vysokoteplotná supravodivosť nie je jasný, rovnako ako mikroskopické princípy, ktoré vedú k ich formovaniu. Okrem nábojových a spinových štruktúr sa venujeme aj prechodom kov-izolátor a zmenám valenčnosti v silne korelovaných systémoch. Tieto prechody sú natoľko rôznorodé, že ani po viac ako päťdesiatich rokoch intenzívneho štúdia nie je ich teoretický obraz úplný.

V našej práci sa pri teoretickom štúdiu silne korelovaných systémov opierame o jednoduchý model Falicova-Kimballa, ktorý bol pôvodne zavedený na popis prechodov kov-izolátor v zlúčeninách vzácnych zemín a prechodových kovov. Tento model berie do úvahy len kinetickú energiu vodivostných elektrónov a coulombovskú interakciu medzi vodivostnými a lokalizovanými časticami. Ukázalo sa, že už takéto jednoduché súperenie coulombovskej interakcie, ktorá má tendenciu systém lokalizovať, s kinetickou energiou vodivostných elektrónov, ktorá naopak elektróny delokalizuje, vedie k rôznym nehomogénnym nábojovým usporiadaniam. Napriek jednoduchosti tohto modelu je jeho riešenie silne netriviálne, exaktné kvantitatívne riešenia v termodynamickej limite pre širokú triedu parametrov existujú len v nekonečnej dimenzii. V konečných dimenziách, ktoré úzko súvisia s reálnymi materiálmi, existuje viacero otvorených problémov, najmä ohľadom termodynamických vlastností modelu. Niektoré z nich sme sa pokúsili zodpovedať v našej práci. Vzhľadom na naše ciele je tento model niekedy až priveľmi jednoduchý, pretože zanedbáva viacero interakcií, ktoré môžu hrať dôležitú úlohu pri formovaní nehomogénnych štruktúr. Preto sa v našom štúdiu venujeme aj modelom odvodeným od modelu Falicova-Kimballa, kde ideme nad rámec štandardných aproximácií, pričom sa snažíme čo najviac priblížiť k reálnym systémom a zároveň zásadne nekomplikovať už aj tak náročné riešenie modelu. Dielčie ciele, ktoré sme si pri štúdiu stanovili, možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Preštudovať vplyv neideálnej mriežky na základný stav modelu Falicova-Kimballa, so zámerom popísať vplyv vakancií na valenčnosť materiálov typu $Sm_{1-x}B_6$.

- Prešetriť vplyv nelokálnych interakcií na formovanie nehomogénnych nábojových štruktúr v modeli Falicova-Kimballa. Preskúmať vplyv týchto interakcií na valenčné prechody a prechody kov-izolátor.
- Popísať fázový diagram základného stavu modelu Falicova-Kimballa zovšeobecneného o spinovo závislú interakciu medzi lokalizovanými a itinerantnými elektrónmi a preskúmať možnosť stabilizácie nehomogénnych spinových štruktúr.
- Preskúmať základný stav a vplyv teploty na spinové a nábojové usporiadania stabilné v základnom stave modelu Falicova-Kimballa, ktorý by bral do úvahy všetky najdôležitejšie lokálne interakcie. Preštudovať tak symetrický, ako aj nesymetrický prípad (pojmy symetrický/nesymetrický budú diskutované v nasledujúcich kapitolách).
- S predchádzajúcim cieľom súvisí aj potreba rozvinúť spoľahlivé metódy, ktoré by umožňovali štúdium termodynamických vlastností modelu Falicova-Kimballa na dostatočne veľkých mriežkach aj mimo symetrického prípadu, teda pre podmienky, keď nie je chemický potenciál konštantný.
- Intenzívnejšie sa venovať štúdiu vplyvu coulombovskej interakcie medzi vodivostnými elektrónmi na vlastnosti silne korelovaných systémov, čo predpokladá zvládnuť metódy ako je kvantové Monte Carlo, metóda dynamického stredného poľa a ďalej ich rozvíjať.
- Preskúmať vplyv dimenzie na termodynamické vlastnosti modelu Falicova-Kimballa a konfrontovať výsledky získané v trojrozmernom prípade s výsledkami získanými metódou dynamického stredného poľa v nekonečnej dimenzii.

2 Prehľad o súčasnom stave problematiky

2.1 Teoretické práce

Na vysvetlenie formovania nehomogénneho nábojového a spinového usporiadania v zlúčeninách vzácnych zemín a prechodových kovov sa v literatúre objavujú dva hlavné prúdy, zastávajúce rozličné fyzikálne interpretácie. Prvou z nich je interpretácia zavedená Kivelsonom, Emerym a Linom [1], kde sa uvažuje, že nehomogénne usporiadanie vzniká ako dôsledok súperenia silnej krátkodosahovej odpudivej interakcie medzi elektrónmi, ktorá má tendenciu separovať častice a diery a slabej ďalekodosahovej príťažlivej coulombovskej interakcie, ktorá naopak vyhladzuje odchýlky v elektrónovej hustote. Druhá interpretácia pochádza od Whita a Scalapina [2], ktorí predpokladajú, že nehomogénne ďalekodosahové nábojové usporiadanie môže vznikať ako dôsledok súperenia kinetickej a potenciálnej energie a na jeho stabilizáciu nie je nutné uvažovať ďalekodosahovú coulombovskú interakciu. Na preverenie oboch hypotéz bolo uverejnených množstvo prác, kde boli použité rôzne metódy, ako napríklad Monte Carlo simulácie [3], exaktná numerická diagonalizácia [4], polo klasická Hartreeho-Fockova teória [5] a iné. I keď otázka mikroskopického mechanizmu tvorby nehomogénnych usporiadaní nebola dodnes spoľahlivo rozriešená, posledné desaťročia intenzívneho štúdia ukázali, že nehomogénne štruktúry je možné popísať aj bez nutnosti uvažovať ďalekodosahové interakcie. K jednoduchým modelom, ktoré sa používajú na popis nehomogénnych nábojových a spinových usporiadaní, ale aj iných zaujímavých vlastností silne korelovaných systémoch, patria Hubbardov model [6], t-J model [7] a modelv im podobné, ako je napríklad model Falicova-Kimballa [8], ktorý zohráva kľúčovú úlohu v štúdiu tejto problematiky. Keďže na štúdium spinového a nábojového usporiadania a elektrónových fázových prechodov využívame predovšetkým model Falicova-Kimballa a jeho zovšeobecnené verzie, je vhodné predstaviť tento model a zhrnúť niektoré doteraz publikované výsledky.

2.1.1 Model Falicova-Kimballa

V roku 1969 zaviedli Falicov a Kimball jednoduchý model [8] na popis prechodov kovizolátor v zlúčeninách vzácnych zemín a prechodových kovov. V tomto modeli brali do úvahy dva typy častíc, itinerantné elektróny a lokalizované častice (diery) so spinom jedna polovica, ktoré vzájomne interagujú len lokálne:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} f^+_{i\sigma} f_{i\sigma} d^+_{i\sigma'} d_{i\sigma'} + E_f \sum_{i\sigma} f^+_{i\sigma} f_{i\sigma}, \qquad (2.1)$$

kde $f_{i\sigma}^+$ $(f_{i\sigma})$ je kreačný (anihilačný) operátor častice (f elektrónu, iónu, diery ...) so spinovou orientáciou σ , ktorá je lokalizovaná na *i*-tej mriežkovej polohe a ktorej prislúcha energia E_f a $d_{i\sigma}^+$ $(d_{i\sigma})$ je kreačný (anihilačný) operátor itinerantného elektrónu so spinovou orientáciou σ . Vznikol tak model, kde kinetická energia vodivostných elektrónov (moderovaná preskokovou maticou t_{ij}), ktorá má tendenciu elektróny delokalizovať, súperí s coulombovskou interakciou U, ktorá naopak elektróny lokalizuje.

Falicov, Kimball a ich spolupracovníci v pôvodných prácach [8, 9] použili pri riešení modelu, ktorý bol neskôr pomenovaný po autoroch ako model Falicova-Kimballa, jednoduchú aproximáciu stredného poľa. Pri predpoklade, že stredný počet elektrónov vo vodivostnom páse je priamoúmerný elektrickej vodivosti, pozorovali v modeli so zmenou teploty spojité aj nespojité zmeny vodivosti, ako to ilustruje Obr. 1 prevzatý z práce [8]. Tieto zmeny vodivosti dobre zodpovedali reálnej situácii vo viacerých zlúčeninách vzácnych zemín a prechodových kovov. Zdalo sa tak, že tento jednoduchý model je naozaj vhodný na popis spojitých aj nespojitých prechodov kov-izolátor indukovaných teplotou v týchto materiáloch. Lenže v roku 1972 použil Plischke [10] pri riešení modelu Falicova-Kimbala aproximáciu koherentného potenciálu [11] a na rozdiel od predchádzajúcich prác nepozoroval žiadne nespojité prechody. Táto zásadná nezhoda výsledkov poukázala na extrémnu citlivosť modelu voči aproximáciám. Otázka, či je model schopný popísať teplotou indukované nespojité prechody kov-izolátor je stále aktuálna. Nedávne výsledky [12] získané sofistikovanejšou metódou v nekonečnej dimenzii podporujú skôr pôvodné závery Falicova a kolektívu ako závery Plischkeho. V roku 1972 však Plischkeho práca vyvolala nezáujem o tento model. Situácia sa výrazne



Obrázok 1: Relatívna elektrónová obsadenosť vodivostného pásu n ako funkcia inverznej teploty pre rôzne hodnoty coulombovskej interakcie U v modeli Falicova-Kimballa (2.1), získaná jednoduchou aproximáciou stredného poľa [8]. Za predpokladu, že n je priamoúmerné vodivosti, tento obrázok znázorňuje schopnosť modelu popísať spojité aj nespojité zmeny vodivosti. Tieto závery ale neboli potvrdené inými metódami.

zmenila až okolo roku 1985. Jedným z impulzov bolo znovuobjavenie Hubbardovej práce z roku 1965 [13], v ktorej použil Hubbard model ekvivalentný modelu Falicova-Kimballa ako limitnú verziu modelu, ktorý dnes poznáme pod menom Hubbardov [6] model:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} t_{\sigma} d^{+}_{i\sigma} d_{j\sigma} + U_{dd} \sum_{i} n^{d}_{i\uparrow} n^{d}_{i\downarrow}, \qquad (2.2)$$

kde $n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ a kvantovomechanické preskoky s amplitúdou t sú možné len medzi najbližšími mriežkovými polohami. Lokálna interakcia U_{dd} je medzi itineratnými elektrónmi s opačným spinom. V prípade, keď $t_{\uparrow} \neq t_{\downarrow}$, hovoríme o nesymetrickom Hubbardovom modeli. Ak položíme jednu z amplitúd t_{σ} rovnú nule, napríklad $t_{\downarrow} = 0$, tak elektróny so spinom dole lokalizujeme. Dostávame tak vlastne model pozostávajúci z bezspinových lokalizovaných a itineratných častíc, ktorý sa dnes označuje ako bezspinový, alebo aj konvenčný model Falicova-Kimballa:

$$\mathcal{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle} d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i + E_f \sum_i f_i^+ f_i, \qquad (2.3)$$

kde preskok elektrónov je možný len medzi najbližšími susednými polohami (v práci sú všetky energie v jednotkách t, ak nie je uvedené inak). Pre $E_f = 0$ tak možno považovať vzťah bezspinového modelu Falicova-Kimballa k Hubbardovému modelu pre silne

korelované elektrónové systémy za analogický vzťahu Isingového modelu k Heisenbergovému modelu pre spinové systémy. Záujem o tento model narástol po tom, čo bolo ukázané, že bezspinový model Falicova-Kimballa je vôbec najjednoduchší korelovaný systém, ktorý vykazuje ďalekodosahové usporiadania častíc pri nenulových teplotách [14]. Dôkaz sa týkal takzvaného symetrického prípadu, čo je prípad, kedy sa pri zámene častíc a dier hamiltonián nezmení. Ďalekodosahové usporiadanie, ktoré v tomto prípade pretrváva aj pri nízkych teplotách a dimenziách väčších ako jedna (D > 1) je takzvaná šachovnicová fáza. Zároveň sa v literatúre začali objavovať nové interpretácie tohto modelu, napríklad Kennedy and Lieb [15] využili model Falicova Kimballa na štúdium kryštalizácie, keď lokalizované častice interpretovali ako kladné ióny (U < 0)a itinerantné častice ako elektróny.

Rovnako dôležitý ako dôkaz stability šachovnicovej fázy, bol dôkaz fázovej segregácie v D = 1 a v limite silnej coulombovskej interakcie mimo symetrického prípadu [16]. Segregovaná konfigurácia je taký základný stav systému, kde sa lokalizované častice zhlukujú v jednej časti mriežky a zvyšok mriežky je naopak prázdny. Platnosť segregačného princípu bola neskôr dokázaná pre všetky dimenzie [17] a aj mimo limity silnej coulombovskej limity pre prípad $n = n_f + n_d < 1$ ($n_x = N_x/L$, kde x = f, d a N_x je počet f resp. d elektrónov, L je počet mriežkových polôh, čo často označujeme ako veľkosť mriežky). V istom zmysle priniesli revolúciu do štúdia modelu Falicova-Kimballa práce Brandta a kol. [18] zo začiatku deväťdesiatych rokov minulého storočia, v ktorých ukázali, že tento model je v limite nekonečnej dimenzie exaktne riešiteľný. Tieto riešenia priniesli vôbec prvé exaktné kvantitatívne výsledky o elektrónových fázových prechodoch v termodynamickej limite pre ľubovoľné hodnoty coulombovskej interakcie a inšpirovali množstvo ďalších štúdií [19].

Z pohľadu štúdia nehomogénnych usporiadaní boli prelomovými práce Lemańského a kolektívu [20], kde sa autori zaoberali otázkou, ako sa základný stav modelu vyvinie zo šachovnicovej do segregovanej fázy. Pomocou metódy redukovaného súboru konfigurácií ukázali pre bezpinový model a za podmienky $n_f = n_d$ (ktorá najlepšie zodpovedá interpretácií: zjednodušený Hubbardov model v nulovom vonkajšom magnetickom poli), že v oblasti medzi segregovanou a šachovnicovou fázou sú stabilné

(a): 2 x 1 (1/2)	(b):9x1 (5/9)	(c): 15 x 1 (7/15)
		· • · • · • · • · •
••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	• • • • • • • • • • •	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
• • • • • • • • •	• • • • • • • • • •	••••
• • • • • • • •	•••••	· · · · · · · · · ·
• • • • • • • • •	• • • • • • • • •	• • • • • • • • •
(d): 3 x 1 (2/3)	(e): 7 x 2 (3/7)	(f):9x1 (7/9)
· • • · • • • • • •	• • • • • • • • • •	• • • • • • • • • • •
· • • • • • • • • •	•••••	
	• • • • • • • • •	
· • • · • • • • •	•••••	••••••
· • • · • • • · • •	• • • • • • • • • •	• • • • • • • • • •
(g): 15 x 1 (11/15)	(h):3 x 3 (4/9)	(i): 3 x 2 (1/6)
•••••••••••	· · • · · • • · · •	• • • • • • • • •
•••••	••••••	• · · • · · • · ·
• • • • • • • • •		• • • • • • • • •
• • • • • • • • • •	• • • • • • • • • • •	• • • • • • • • •
••••		• • • • • • • • •
		•••••••

Obrázok 2: Niektoré reprezentatívne konfigurácie pozorované v práci [20] ako základný stav bezspinového modelu Falicova-Kimballa (2.3) v neutrálnom prípade $n_f = n_d$, získané metódou redukovaného súboru konfigurácií. Znak • tu reprezentuje polohu obsadenú f elektrónom a bodky neobsadenú. Čísla nad konfiguráciami označujú rozmer základnej bunky, z ktorej bola konfigurácia generovaná (to súvisí s použitou metódou), v zátvorke je potom jej f-elektrónová hustota. Fázy: (a) šachovnicová, (b)-(c) diagonálne čiarové usporiadania (porušená šachovnica), (d)-(e) axiálne čiarové usporiadania, (f) homogénne (regulárne) usporiadanie, (g)-(h) n-molekulové usporiadania, (i) iné.



Obrázok 3: Zjednodušený fázový diagram modelu (2.3) v neutrálnom prípade ($n_f = n_d$) a v D = 2 prevzatý z prác [20], kde sú zaznačené oblasti stability segregovanej fázy (Segregated phase), axiálnych čiarových štruktúr (AS) a rôznych diagonálnych štruktúr (DS).

rôzne nehomogénne konfigurácie. Na Obr. 2 sú ukážky niektorých štruktúr podľa práce [20]. Bolo ukázané, že bezspinový model Falicova-Kimballa je schopný popísať (ako vôbec najjednoduchší model) čiarové a iné netriviálne nehomogénne nábojové štruktúry (aké sa pozorujú aj v reálnych materiáloch), bez potreby uvažovať ďalekodosahové interakcie. Pritom rôzne čiarové axiálne štruktúry a rôzne diagonálne fázy, patria k najstabilnejším fázam základného stavu ako to ilustruje zjednodušený fázový diagram v rovine $n_f - U$ (Obr. 3).



Obrázok 4: Fázový diagram spinového modelu Falicova-Kimballa (2.1) v 2D v rovine $n_f - U$ pre $L = 12 \times 12$ a podmienku $n_f + n_d = 1$, popisujúci oblasti stability fáz ktoré sú reprezentované konfiguráciami vpravo. Jednotlivé farby si zodpovedajú.

K podobným záverom viedlo aj systematické štúdium konfigurácií základného stavu prípadu $n_f + n_d = 1$ [21, 22, 23] bezspinového modelu, kde autori preskúmali základný stav v limite slabej ($U \leq Dt$), stredne silnej aj silnej coulombovskej interakcie a to až po priestorovú dimenziu D = 3. Bola potvrdená stabilita rôznych separovaných fáz, čiarových a n-molekulových štruktúr a iných nehomogénnych usporiadaní. Naša staršia práca ohľadom základného stavu spinového modelu Falicova-Kimaballa (2.1) ukázala, že rozdiel medzi týmto modelom a bezspinovým modelom Falicova-Kimballa nie je len v interpretácii. Fázový diagram spinového modelu v rovine $n_f - U$ pre $n_f + n_d = 1$ pre mriežku $L = 12 \times 12$ (Obr. 4) poukázal na zásadný vplyv spinovej premennej, aj keď sa v modeli neuvažuje žiadna spinovo závislá interakcia.

Štúdium modelu Falicova-Kimball sa samozrejme neobmedzilo len na popis konfigurácií základného stavu. Značná pozornosť bola venovaná aj pôvodnému určeniu tohto modelu, teda prechodom kov-izolátor a valenčným prechodom. Výrazný pokrok nastal najmä v štúdiu prechodov indukovaných vonkajším tlakom. Predpokladá sa, že zmena vonkajšieho tlaku má za následok zmenu hladiny E_f . Vplyv vonkajšieho tlaku na valenčnosť a vodivosť silne korelovaných elektrónových systémov tak možno v modeli Falicova-Kimballa modelovať jednoduchou zmenou E_f . Podobne ako v prípade prechodov indukovaných teplotou, aj pri prechodoch ktoré sú funkciou E_f je možné nájsť v starších prácach [24] protichodné závery ohľadom schopnosti modelu Falicova-Kimballa popísať spojité aj nespojité zmeny valenčnosti a vodivosti, ku ktorým dochádza v reálnych materiáloch (SmS, SmB_6 , Ti_2O_3 ...). Rôzne aproximácie totiž vedú k rôznym výsledkom. Až príchod výkonnej výpočtovej techniky a rozpracovanie spoľahlivých numerických metód priniesol niekoľko rozuzlení. Bolo dokázané, že bezspinový model Falicova-Kimballa v limite silnej coulombovskej interakcie U popisuje nespojité valenčné prechody indukované tlakom [25, 26]. Výsledky pre stredne silnú a slabú coulombovskú interakciu zase poukázali na schodovitú štruktúru valenčných prechodov (Obr. 5), kde prechody medzi rôznymi stabilnými neceločíselnými obsadenosťami n_f môžu byť v termodynamickej limite ($L \to \infty$) spojité. V limite slabej



Obrázok 5: Vľavo: Závislosť n_f na E_f pre model (2.3) za podmienok $n_f + n_d = 1$, $U = 2, L = 8 \times 8$, a $L = 12 \times 12$. Vpravo: Závislosť energetickej medzery na Fermiho hladine od n_f v D = 2 pre rôzne hodnoty U a L.

coulombovskej interakcie vedie tlakom indukovaná zmena n_f k prechodom kov-izolátor [26, 27], ako to naznačuje závislosť energetickej medzery na n_f pre U = 2, U = 3 a D = 2 (Obr. 5) prevzatá z práce [27]. Pre tento prípad je energetická medzera nad Fermiho hladinou v oblasti malých n_f podstatne menšia ako pre vyššie n_f a navyše s rastúcou mriežkou rýchlo klesá k nule (vložený obrázok). V tejto oblasti má teda systém kovový charakter, naopak pre $n_f > 0.06$ (U = 2) energetická medzera výrazne narastá a nevytráca sa s narastajúcou mriežkou a teda táto oblasť je izolátorová. Spojité a nespojité zmeny valenčnosti za podmienky $n_f + n_f = 1$ boli popísané aj v spinovom modeli (2.1) [28, 29].

Schopnosť tohto pomerne jednoduchého modelu popísať netriviálne nábojové usporiadania, ktoré sa vyskytujú v reálnych materiáloch, ako aj exaktný dôkaz, že v symetrickom prípade pre $D \ge 2$ je šachovnicové usporiadanie stabilné aj pri nenulových teplotách, motivovali dôkladné štúdium termodynamických vlastností modelu Falicova-Kimballa. V symetrickom prípade sa ukázalo, že typická tepelná kapacita ako funkcia teploty, vykazuje dvojmaximový priebeh [30, 31] (Obr. 6). Široké vysokoteplotné maximum je Schotkyho typu [32]. Ostré nízkoteplotné maximum má rozdielny pôvod pre D = 1 a D > 1. V D = 1 existuje početná skupina stavov, ktorých energia je veľmi blízka základnému stavu, hovoríme že sú "takmer degenerované so základným stavom" a súvisí s nimi ostré nízkoteplotné maximum v tepelnej kapacite [32]. Energie ostatných stavov sú podstatne vyššie a začínajú sa obsadzovať až pri vyšších teplotách. Pre dimenzie vyššie ako jedna je situácia odlišná. Ostré nízkoteplotné maximum tu



Obrázok 6: Ukážka typického priebehu tepelnej kapacity bezspinového modelu Falicova-Kimballa pre konštantný objem a konštantný počet častíc v symetrickom prípade na konečnej mriežke. Na obrázku je tepelná kapacita v D = 1 pre U = 2 a L = 20 ($\tau = k_B T/t$).

súvisí s rozbitím šachovnicového usporiadania, teda s prechodom z usporiadanej do neusporiadanej fázy [18, 30, 31]. Pritom otázka o aký druh fázového prechodu ide,

je silne netriviálna. Model Falicova-Kimballa je možné v limite silnej coulombovskej interakcie U previesť na efektívny antiferomagnetický Isingov model [15], v tejto limite teda spadá do rovnakej triedy univerzality. Preto je fázový prechod z usporiadanej do neusporiadanej fázy v oblasti silnej coulombovskej interakcie jednoznačne spojitý. Naopak v limite slabej coulombovskej interakcie bol v nekonečnej dimenzii pozorovaný fázový prechod prvého druhu [33]. Naviac nedávne aproximatívne štúdium na konečných mriežkach [31] ukázalo, že fázový prechod prvého druhu sa vyskytuje aj v D = 2 a to až do hodnô
t $U \sim t.$ Nad touto hodnotou coulombovskej interakcie je prechod spojitý. V symetrickom prípade modelu Falicova-Kimballa môže byť teda fázový prechod z usporiadanej do neusporiadanej fázy spojitý aj nespojitý v závislosti na U. Podstatne menej sa toho vie o termodynamických vlastnostiach modelu v nesymetrickom prípade. Exaktné výsledky na malých mriežkach [34] poukazujú na možnosť, že nízkoteplotné maximum sa nemusí vyskytovať pre všetky hodnoty parametrov U a E_f . Naviac v D = 1 za podmienky $n_f + n_d = 1$ a pre parametre U a E_f , ktorým odpovedá v základnom stave $n_f \sim 1$ alebo $n_f \sim 0$ bolo v modeli pozorované ťažkofermionové chovanie a v nekonečnej dimenzii bolo potvrdené chovanie, ktoré nezodpovedá Fermiho kvapaline pre všetky koncentrácie f elektrónov odlišné od prípadu $n_f = 0$ a $n_f = 1$ [35].

Stúdium vlastností reálnych silne korelovaných elektrónových systémov prinieslo potrebu zovšeobecniť model Falicova-Kimballa o ďalšie interakcie. V nasledujúcej podkapitole z bohatej množiny zovšeobecnení, ktoré sa už v literatúre vyskytli, spomenieme aspoň tie, ktoré mali priamy vplyv na naše štúdium.

2.1.2 Zovšeobecnený model Falicova-Kimballa

Zovšeobecnený model Falicova-Kimballa, ktorý by bral do úvahy všetky základné typy lokálnych interakcií (okrem f - d hybridizácie) možno zapísať v tvare:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^{+}_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} n^{f}_{i\sigma} n^{d}_{i\sigma'} + E_f \sum_{i\sigma} n^{f}_{i\sigma}$$
$$+ J \sum_{i,\sigma} \left(n^{f}_{i-\sigma} - n^{f}_{i\sigma} \right) n^{d}_{i\sigma} + U_{ff} \sum_{i} n^{f}_{i\uparrow} n^{f}_{i\downarrow} + U_{dd} \sum_{i} n^{d}_{i\uparrow} n^{d}_{i\downarrow}, \qquad (2.4)$$

kde sa dá štvrtý člen fyzikálne interpretovať ako anizotropná, lokálna interakcia isingovského typu medzi lokalizovanými a itinerantnými elektrónmi, ktorá odráža Hundove prvé pravidlo. Piaty člen predstavuje odpudivú coulombovskú interakciu medzi časticami na tom istom f orbitáli a nakoniec posledný výraz je hubbardovský člen, teda odpudivá coulombovská interakcia medzi itinerantnými elektrónmi s opačným spinom na tom istom d orbitáli. Pôvodný model Falicova-Kimballa je potom limitným prípadom modelu (2.4) za podmienok J = 0, $U_{ff} = \infty$ a $U_{dd} = 0$, bezspinový model dostaneme pre parametre J = 0, $U_{ff} = \infty$ a $U_{dd} = \infty$. Modelom (2.1) obohateným o nenulovú, ale konečnú interakciu U_{ff} sa zaoberal už Brandt so spolupracovníkmi [18]. V symetrickom prípade v limite silne interakcie U poukázali na existenciu exotického šachovnicového usporiadania v ktorom sú f orbitály buď prázdne, alebo dvojnásobne obsadené. V tejto fáze teda dochádza k párovaniu lokalizovaných elektrónov, ktoré je dôsledkom interakcie s itinerantným podsystémom a to aj napriek priamej odpudivej interakcii U_{ff} . Naviac sa autorom podarilo ukázať, že táto exotická fáza môže pretrvať aj pri nenulových teplotách.

I keď sa v pôvodnom modeli Falicova-Kimballa uvažuje spin elektrónov, nedokáže bez prítomnosti spinovej interakcie popísať magnetické vlastnosti silne korelovaných systémov. Snaha popísať formovanie nehomogénnych magnetických aj nábojových štruktúr jedným modelom, viedla k pridaniu spinovo závislej interakcie J.

Model (2.4) v limitách $U_{ff} = \infty$, $U_{dd} = 0$ bol prvýkrát študovaný v práci [36]. Bolo ukázané, že takto definovaný model naozaj dokáže popísať rôzne nehomogénne nábojové a hlavne spinové usporiadania. Medzi ne patria rôzne spinové a nábojové segregované fázy, konfigurácie tvoriace axiálne aj diagonálne čiarové štruktúry, periodické aj aperiodické nábojové/spinové distribúcie poukazujúce na zviazanosť nábojových a spinových štruktúr. Skonštruované fázové diagramy v rovine $n_f - n_d$ pre rôzne hodnoty parametrov v D = 1 a D = 2 (napr. Obr. 7) poukázali na prechody z oblastí, kde sa ako základný stav tohto modelu formujú rôzne feromagnetické štruktúry cez oblasti ferimagnetických štruktúr až po antiferomagnatické oblasti [36, 37]. To že spinovo závislá interakcia medzi f a d elektrónmi stabilizuje feromagnetické a ferimagnetické fázy na úkor antiferomagnetických fáz, aj bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa,



Obrázok 7: Diagramy základného stavu modelu Falicova-Kimballa so spinom 1/2 a spinovo závislou interakciou v D = 1 získané aproximatívnou metódou [37]. Podrobnejší popis oblastí označených I.-III. je možné nájsť v práci [37]. Diagramy ilustrujú magnetickú koreláciu medzi itinerantným a lokalizovaným podsystémom. Ľavý obrázok zobrazuje f elektronový podsystém. V pravom obrázku je základný stav d elektrónového podsystému. Symboly predstavujú (·) nepolarizovanú fázu, (+) úplne polarizovanú fázu a (o) čiastočne polarizovanú fázu (tieto pojmy sú vysvetlené v texte).

patrí k najdôležitejším záverom získaným štúdium tohto modelu. Naviac interakcia J spôsobuje magnetickú koreláciu diagramov itinerantných a lokalizovaných podsystémov, ako je vidieť na príklade diagramov magnetických polarizácií (Obr. 7) v D = 1 prevzatých z práce [37]. V týchto diagramoch je d elektrónový podsystém (a analogicky aj f elektrónový podsystém) označený ako nepolarizovaný, ak pre celkovú podsystémovú magnetizáciu $M_d = |\sum_i^L d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} - \sum_i^L d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow}|$ platí $M_d = 0$, úplne polarizovaný ak $M_d = N_d$ a čiastočne polarizovaný ak $M_d \neq 0$ a zároveň $M_d \neq N_d$.

Ak v modeli 2.4 v limite $U_{ff} = \infty$, $U_{dd} = 0$ a U = 0 zafixujeme počet lokalizovaných častíc na $N_f = L$, dostávame model, v ktorom "lokalizované isingovské spiny" interagujú s vodivostnými elektrónmi interakciou J, čo je možné chápať ako veľmi jednoduché priblíženie RKKY inerakcie medzi lokalizovanými spinmi. Tento model je vhodný napríklad na štúdium vplyvu dopovania vodivostnými elektrónmi na magnetické usporiadanie základného stavu [38, 39]. Typické konfigurácie základného stavu, ktoré v tomto modeli stabilizuje interakcia J, prevzaté z našej staršej práce [39] sú uvedené na Obr. 8.

Akokoľvek komplexný je model (2.4), zohľadňuje len lokálne interakcie. Nelokálne interakcie pritom nie je vždy možné v silne korelovaných systémoch zanedbať. Preto bolo otázne, či závery získané na modeli Falicova-Kimballa ostanú v platnosti aj v realistickejších priblíženiach, kde sa vplyv nelokálnych interakcií nezanedbáva. Bezspinový



Obrázok 8: Ukážka niektorých typických spinových konfigurácií, ktoré sa objavujú ako základný stav spinového modelu Falicova-Kimballa so spinovou interakciou za podmienky $N_f = L$, U = 0 a sú stabilné pre široké spektrum parametrov J a N_d . Plný trojuholník orientovaný hore tu reprezentuje spiny orientované hore a prázdny opačne orientované spiny.

model Falicova-Kimballa s nelokálnymi interakciami, ktoré mali priamy vplyv na našu prácu možno zapísať ako:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left(t + t' \left(f_i^+ f_i + f_j^+ f_j \right) \right) d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i + V \sum_{\langle i,j \rangle} f_i^+ f_i f_j^+ f_j + U_{non} \sum_{\langle i,j \rangle} f_i^+ f_i d_j^+ d_j + E_f \sum_i f_i^+ f_i.$$
(2.5)

Kinetický člen tohto modelu zahŕňa vplyv takzvaného korelovaného skákania. To znamená, že obsadenosť f orbitálu ovplyvňuje pravdepodobnosť preskoku itinerantného elektrónu na d orbitál na rovnakej mriežkovej polohe. V modeli je to vyjadrené modifikáciou preskokovej matice t o hodnotu t' ak je aspoň jeden z f orbitálov na i-tej a j-tej polohe obsadený. Tretí člen vyjadruje odpudivú interakciu medzi lokalizovanými časticami, ktoré sa nachádzajú v susedných mriežkových uzloch. Štvrtý člen predstavuje nelokálnu coulombovskú interakciu medzi f a d elektrónmi.

Na dôležitosť korelovaného skákania upozornil už Hubbard [6], avšak výrazne narástol záujem o túto interakciu až po tom, čo Hirsch v sérii prác [40] ukázal, že môže zohrať dôležitú úlohu pri popise supravodivosti v silne korelovaných elektrónových systémoch. V nasledujúcich rokoch bol vplyv korelovaného skákania študovaný hlavne v súvislosti s prechodmi kov-izolátor a zmenou valenčnosti [41] a bolo ukázané, že už malé hodnoty t' môžu mať zásadný vplyv na vlastnosti modelu. Napríklad zmena t'dokáže v modeli Falicova-Kimballa indukovať prechody kov-izolátor, ako to ilustruje závislosť energetickej medzery na Fermiho hladine (Obr.9) prevzatá z práce [42]. Stabilita rôznych nábojových usporiadaní v D = 2 v základnom stave modelu (2.5) pre



Obrázok 9: Závislosť energetickej medzery od parametra korelovaného skákania, pre bezspinový model Falicova-Kimbala v termodynamickej limite [42], ktorá ilustruje prechody kov-izolátor indukované korelovaným skákaním.

 $U_{non} = 0, V = 0$, bola podrobne študovaná v práci [43], kde autori ukázali, že korelované skákanie stabilizuje segregovanú fázu od kritickej hodnoty t'_c , ktorej hodnota takmer nezávisí od U. Bolo pozorované, že pre t' menšie ako t'_c sa ako základný stav objavujú rôzne konfigurácie, ktoré nie sú základným stavom konvenčného modelu. Dôležitým je i záver, že korelované skákanie dokáže stabilizovať čiarové usporiadania [43], ide teda o ďalší mechanizmus, ktorý môže prispievať k existencii týchto exotických usporiadaní v reálnych materiáloch.

Vplyvom nelokálnej interakcie V na vlastnosti silne korelovaných systémov sa zaoberalo viacero prác [44, 45]. S ohľadom na štúdium prechodov kov-izolátor možno za jeden z najdôležitejších výsledkov považovať záver [45], že v modeli (2.5) pre t' = 0 a $U_{dd} = 0$, dokáže V stabilizovať šachovnicové usporiadanie aj v kovovej fáze. V konvenčnom modeli Falicova-Kimballa je pritom toto usporiadanie vždy spojené s izolátorovým stavom. V práci [46] zohrala táto interakcia dôležitú úlohu pri štúdiu nábojových korelácií v zlúčenine $Na_x CoO_2$.

Napriek tomu, že nelokálna coulombovská interakcie U_{non} medzi d a f elektrónmi je prirodzeným zovšeobecnením modelu Falicova-Kimballa, nie je nám známa žiadna práca, ktorá by sa venovala jej vplyvu na tento model pred naším štúdium. Pravdepodobne sme sa zaoberali základným stavom modelu (2.5) pre V = 0 ale $U_{non} \neq 0$ ako prví.

Aj keď je našou dlhodobou snahou priblížiť modeli čo najbližšie k reálnym materiálom, nie je možné a ani účelné študovať v rámci jednej práce všetky možné interakcie, ktoré by mohli mať vplyv na vlastnosti silne korelovaných systémov. Preto sme sa nateraz obmedzili na štúdium interakcií, ktoré berú do úvahy modely (2.4) a (2.5). V literatúre boli už samozrejme uvažované i ďalšie lokálne a nelokálne interakcie, ako je napríklad f-d hybridizácia [47] nelokálna hybridizácia [48] alebo ďalekodosahové skákanie [49]. Tieto výsledky, ale nemali dôležitý vplyv na predkladanú prácu, preto sa im nebudeme venovať podrobnejšie.

2.2 Experimentálne práce

V prehľade experimentálnych výsledkov bolo naším cieľom upozorniť na niektoré inšpirujúce závery, ktoré motivujú našu prácu a poukazujú na jej opodstatnenosť a najmä aktuálnosť. Preto sme sa sústredili predovšetkým na aktuálne štúdium nehomogénnych nábojových a spinových usporiadaní vo vysokoteplotných supravodičoch a materiáloch vykazujúcich kolosálnu magnetorezistenciu a zanedbávame množstvo iných materiálov, kde sa takéto štruktúry pozorujú. Krátko sa venujeme aj valenčným prechodom a prechodom kov-izolátor. V tejto obsiahlej oblasti sa intenzívne pracuje už viac ako 50 rokov a napriek tomu sa v nej neustále objavujú aj principiálne nové výsledky, ako bol napríklad nepredpokladaný objav prechodov kov-izolátor v dvojrozmerných materiáloch v polovici deväťdesiatych rokov, alebo prechody-kov izolátor v organických materiáloch [50]. V prehľade experimentálnych prác uvádzame niekoľko typických príkladov týchto prechodov v reálnych materiáloch. Našou ambíciou nebolo urobiť komplexné zhrnutie experimentálnych výsledkov študovanej problematiky ani podrobnejší popis použitých experimentálnych metod. Takáto snaha by si vyžiadala podstatne obsiahlejší formát.

2.2.1 Nehomogénne nábojové a spinové usporiadania

Vysokoteplotné supravodivé oxidy medi sú materiály obsahujúce v elementárnej bunke jednu, alebo viacero CuO_2 rovín vzájomne oddelených vrstvami iných atómov (O, La, Sr, Ba, ...). Všeobecne sa predpokladá, že za supravodivosť v týchto materiáloch, ako aj vlastnosti s ňou súvisiace, sú zodpovedné práve procesy v rovinách CuO_2 a ostatné vrstvy sú predovšetkým rezervoárom náboja. Podobná charakteristika platí aj pre supravodivé oxidy kobaltu s rovinami CoO_2 , ktoré sa líšia od rovín CuO_2 predovšetkým kryštalografickou štruktúrou. Kým vo vrstve CuO_2 , ióny Cu formujú štvorcovú mriežku, ióny Co formujú vo vrstve CoO_2 mriežku trojuholníkovú. Materiály obsahujúce roviny CuO_2 a CoO_2 sa označujú aj ako kvázi-dvojdimenzionálne štruktúry, avšak vplyv celkovej mriežky na supravodivosť týchto materiálov nemožno úplne zanedbať. Poukazujú na to efekty pozorované pri zmene kryštálovej štruktúry [51], ku ktorej dochádza u niektorých supravodičov dôsledkom dopovania (napr. zmena tetragonálnej štruktúry na ortorombickú).

Nábojom nedopované vrstvy CuO_2 , majú pri nízkych teplotách ďalekodosahové antiferomagnetické usporiadanie a ide o izolátory Mottovho typu [52]. Dopovanie nábojom vedie v týchto vrstvách k formovaniu nehomogénnych spinových a nábojových štruktúr. S tým súvisí aj pozorovaná fázová separácia, kde rôzne oblasti majú odlišné nábojové/spinové usporiadanie, alebo rôznu nábojovú hustotu. Príkladom nehomogénneho usporiadania, ktorému je venovaný enormný záujem [53] a na ktoré sme upozorňovali aj v prehľade teoretických prác, je takzvané čiarové ("stripe") spinové alebo nábojové usporiadanie (Obr. 10). Možnosť existencie takýchto štruktúr vo vysokoteplotných supravodičoch, bola predpovedaná už v roku 1989 štúdiom Hubbardovho modelu [54] a experimentálne bola pozorovaná v zlúčenine $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [55] ("dynamické" čiarové usporiadania) neskôr na La_2NiO_4 [56] (niklátový analóg supravodivých oxidov medi) a v mnohých ďalších materiáloch.

Dôležitú úlohu v štúdiu tohto exotického usporiadania zohrali experimentálne práce J.M. Tranquadu a kolektívu [57] týkajúce sa "statických" analógov čiarových usporiadaní v $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. Autori poukázali na to, že čiarové nábojové a spinové usporiadanie súperia so supravodivou fázou (čo môže viesť k potlačeniu supravodivosti



Obrázok 10: Idealizované diagramy spinového a nábojového čiarového usporiadania v: (a) NiO_2 rovine dierami dopovaného La_2NiO_4 pre koncentráciu dier $n_v = 1/4$, (b) CuO_2 rovine dierami dopovaného La_2CuO_4 pre koncentráciu dier $n_v = 1/8$. V oboch prípadoch sú zobrazené len atómy kovov, šípky znázorňujú magnetickú orientáciu týchto atómov. Plné kružnice reprezentujú polohu dier. Obrázok podľa [57].



Obrázok 11: Schématické znázornenie usporiadania spinov v rovine CoO_2 zlúčeniny Na_xCoO_2 , vyobrazené sú len Co ióny, šípky reprezentujú ich magnetickú orientáciu, plné kružnice predstavujú "neorientované" ióny. Obrázok bol spracovaný podľa [64].

u $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [55]), ale zároveň s ňou môžu aj koexistovať, pričom kritickú úlohu tu zohráva kryštalografická štruktúra.

Okrem čiarových štruktúr vykazujú tieto oxidy aj množstvo iných fáz. Napríklad zlúčenina $Na_x CoO_2$, ktorá je supravodivá v hydratovanom stave $Na_x CoO_2.yH_2O$ [58] môže byť podľa dopovania sodíkom paramagnetickým kovom, takzvaným Curieho-Weissovým kovom, kovom v SDW fáze ("spin-density waves"), alebo izolátorom s rôznym nábojovým a spinovým usporiadaním [59], ktorého príklad je uvedený na Obr. 11.

Zlúčeniny oxidov mangánu a prechodových kovov, ktoré vykazujú obrovskú magnetorezistenciu vo feromagnetickej fáze, sú tiež charakteristické bohatosťou fázových diagramov. Ako príklad je možné uviesť nábojové usporiadania v $Sr_{2-x}La_xMnO_3$ [60], $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ a $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [61, 62], kde bola pozorovaná fázová separácia, polarónové usporiadania, ale aj usporiadania s čiarovým charakterom a iné nehomogénne štruktúry. Bohatosť spinových a nábojových usporiadaní v týchto látkach demonštruje aj fázový diagram $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ v rovine teplota-koncentrácia x [63], ktorý obsahuje paramagnetickú izolátorovú fázu, feromagnetickú kovovú oblasť, antiferomagnetickú izolátorovú oblasť, oblasť kde je stabilná tzv. CDW ("charge-density waves") fáza (pre ilustráciu Obr. 12) ako aj iné nábojové usporiadania a prechodové fázy. V zlúčeninách



Obrázok 12: Ilustračný obrázok CDW fázy v zlúčenine $NbSe_2$ získaný pomocou STM (Scanning Tunnelling Microscope) pri teplote 4.2K, pravý obrázok predstavuje Fourierovu trasformáciu, kde vonkajšie maximá pochádzajú od hexagonálnej mriežky a vnútorné od CDW usporiadania. Obrázok bol prevzatý z [68] a [69].

 $(La, Ca, Bi)MnO_3$ sa zase predpokladá existencia ostrovčekovitých spinových štruktúr (feromagnetické ostrovčeky tvoriace antiferomagnetické štruktúry) [65].

Problematike vzťahu nehomogénnych nábojových a čiarových usporiadaní s existenciou vysokoteplotnej supravodivosti, kolosálnej magnetorezistencie [66] či elektrónovým fotoelektrickým javom [67] sa prirodzene venuje veľká pozornosť. My sa k tejto otázke chceme dostať v pokročilejšom štádiu nášho systematického štúdia. Zatiaľ sme len na začiatku našej cesty a študujeme mechanizmy, ktoré k formovaniu nehomogénnych štruktúr môžu viesť, alebo naopak ich vzniku bránia.

2.2.2 Valenčné prechody a prechody kov-izolátor

Trieda materiálov ktoré vykazujú valenčné prechody a hlavne prechody kov-izolátor je neobyčajne široká. Patria do nej rôzne zlúčeniny vzácnych zemín a prechodových kovov, vysokoteplotné supravodiče, oxidy mangánu, iné dvojdimenzionálne materiály ale i tzv. organické kovy [50]. Desiatky rokov štúdia ukázali, že spomínané prechody môžu mať rôzne príčiny aj priebehy. Napríklad pri prechodoch kov-izolátor dochádza v rôznych



Obrázok 13: Vľavo: Fázový diagram zlúčeniny V_2O_3 ako funkcie teploty a dopovania. Čiarkovaná čiara predstavuje polohu nedopovanej zlúčeniny V_2O_3 . Dopovanie tejto zlúčeniny prvkami Ti a Cr vytvára efekt pozitívneho alebo negatívneho tlaku. Vpravo: Závislosť odporu (v logaritmickej mierke) na prevrátenej hodnote teploty zlúčeniny $(T_xV_{1-x})_2O_3$ s koncentráciou Ti (postupne od a po g) 0,0%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 4,9%; 5,5%. Výška "skoku" v odpore sa s rastúcou koncentráciu Ti zmenšuje a zároveň sa zmenšuje aj jeho smernica. Obe obrázky boli prevzaté z práce [70].

materiáloch k narušeniam rôznych symetrií (bližšia diskusia napríklad v [71]), tieto prechody môžu byť tak prvého druhu, kde sa otvára tzv. Mottova-Hubbardova medzera ($Ti_2O_3, V_2O_3, VO_2...$ [72]) alebo "nábojová" medzera ($RNiO_3; R = Pr, Nd, Sm, Eu$ [73]), ako aj druhého druhu ($R_2Ir_2O_7; R = Nd, Sm, Eu$ [74]). Pritom prechod kovizolátor môže byť indukovaný tlakom (V_2O_3, NiS, SmS), teplotou (FeO_4), magnetickým poľom (InP), dopovaním ($V_{2-x}O_3$) a inými mechanizmami. Na Obr. 13 vľavo je na ukážku vynesený fázový diagram dopovanej zlúčeniny $V_{2-x}O_3$ zohľadňujúci vodivostné vlastnosti a vpravo závislosť elektrického odporu tejto zlúčeniny na teplote pre rôzne koncentrácie dopantu Ti.

Podobná rozmanitosť fázových prechodov sa pozoruje aj pri valenčných prechodoch. Napríklad valenčné prechody v zlúčenine $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$, môžu byť prvého aj druhého druhu, podľa koncentrácie In [75] (Obr. 14). Podobne, experimentálne práce na zlúčenine SmB_6 ukázali, že nahrádzanie iónov samária nemagnetickými divalent-



Obrázok 14: Obsadenosť 4f orbitálov zlúčeniny $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ ako funkcia teploty pre rôzne koncentrácie x. Symboly a plné čiary tu predstavujú experimentálne výsledky získané rôznymi metódami a čiarkovaná čiara reprezentuje fit Andersonovým modelom. Podrobnosti je možné nájsť v práci [75], z ktorej je tento obrázok prevzatý.

nými iónmi, ako sú napríklad ióny Sr^{2+}, Yb^{2+} vedie k nárastu priemernej samáriovej valenčnosti a naopak trivalentné substitúcie ako sú Y^{3+}, La^{3+} vedú k jej poklesu [76]. Výrazný vplyv na valenčnosť má aj deformácia mriežky SmB_6 ako aj existencia vakancií (ochudobnenie o ióny samária) v tejto zlúčenine [77].

O experimentálnom a teoretickom štúdiu valenčných prechodov v silne korelovaných systémoch sa dá viac dozvedieť z bohatého množstva prehľadových prác, ako je napríklad staršia práca Lawrenca [78], alebo aktuálnejší prehľad o tlakom indukovaných prechodoch [79]. Podobne prechodom kov-izolátor bola venovaná napríklad prehľadová práca [71] a súhrn ohľadom prechodov v dvojdimenzionálnych štruktúrach [80].

3 Metódy

Pri teoretickom štúdiu vlastností základného stavu a termodynamických vlastností rôznych modelov, slúžiacich na popis silne korelovaných elektrónových systémov, sme používali viaceré metódy. Predovšetkým išlo o rôzne exaktné a aproximatívne numerické metódy. Exaktnými numerickými metódami sa označujú tie metódy, pri ktorých použití nie je potrebné uvažovať žiadnu aproximáciu a výsledky sú zaťažené len chybou, ktorá súvisí s numerickou presnosťou použitou pri výpočte veličín. Medzi aproximatívne metódy, ktoré sme pri našom štúdiu využívali patria približné metódy postavené na princípoch exaktných numerických metód, rôzne optimalizačné algoritmy a metódy typu Monte Carlo. Tie metódy, ktoré boli pre našu prácu najdôležitejšie sme popísali v nasledujúcich podkapitolách.

3.1 Exaktná numerická diagonalizácia

Jednou z najvšeobecnejších exaktných numerických metód, ktorú je možné použiť na štúdium základného stavu aj termodynamických vlastností väčšiny modelov je **exaktná numerická diagonalizácia**. Pri použití exaktnej numerickej diagonalizácie sú bázové stavy Hilbertovho priestou (Fockovho priestoru v prípade, že nie je fixovaný počet častíc) hamiltoniánu \mathcal{H} použité na prepísanie hamiltoniánu do maticového tvaru **H**. Ak *i* a *j* číslujú bázové vektory, potom má hamiltonián v maticovom tvare prvky $H_{ij} = \langle i | \mathcal{H} | j \rangle$. Vo všeobecnosti platí:

$$\mathcal{H}|j\rangle = \alpha_1 |1\rangle + \alpha_2 |2\rangle \dots, \qquad (3.6)$$

kde α_1 sú funkciami parametrov modelu. Keďže bázové stavy sú ortogonálne, tak pre zadané hodnoty parametrov sú prvky H_{ij} už len čísla a preto je možné vlastné hodnoty a im prislúchajúce vlastné vektory $|\phi_i\rangle$ matice **H** získať numerickou diagonalizáciou¹. Nech matica **U** je zložená z vlastných vektorov matice **H**. Potom stredné hodnoty ľubovoľného operátora \mathcal{A} prislúchajúce vlastnému stavu n, je možné získať prevedením

¹Vlastné hodnoty matice H je samozrejme možné získať aj analytickými metódami, pre väčšinu systémov je to ale problém o niekoľko rádov ťažší ako numerická diagonalizácia.

operátora do maticového tvaru A (rovnako ako v prípade operátora \mathcal{H}) a nasledovnou operáciou:

$$\langle \phi_n | \mathcal{A} | \phi_n \rangle = \left[\mathbf{U}^{\dagger} \mathbf{A} \; \mathbf{U} \right]_{nn},$$
(3.7)

kde *n* čísluje vlastné stavy matice **H** a matica \mathbf{U}^{\dagger} je hermitovsky združená s maticou **U** (transponovaná ak **U** je reálna). Výhodou exaktnej numerickej diagonalizácie je jej všeobecnosť, nevýhodou je jej výpočtová náročnosť, hlavne nároky na operačnú pamäť počítača. Napríklad v prípade Hubbardovho modelu (2.2), čo je jeden z najjednoduchších modelov používaných na popis silne korelovaných systémov, je nutné diagonalizovať maticu o veľkosti $4^L \times 4^L$, kde *L* je počet mriežkových polôh. Toto číslo je v niektorých prípadoch možné výrazne zmenšiť použitím viacerých trikov. Napríklad jednoduché zoradenie bázových stavov podľa počtu častíc, rozdelí problém na L + 1matíc o rozmeroch $\binom{L}{N}$, kde *N* je počet častíc, alebo je možné využiť symetrie hamiltoniánu na vyselektovanie opakujúcich sa stavov. Napriek týmto možnostiam exaktná diagonalizácia často neumožňuje pracovať s tak veľkými mriežkami, aby bolo možné z výsledkov extrapolovať vlastnosti pre nekonečnú mriežku. Ak sa štúdium obmedzuje na základný stav, alebo je nutné spočítať len niekoľko excitovaných stavov, je možné za účelom zväčšenia dostupných mriežok použiť Lanczosovu metódu.

3.2 Lanczosova metóda

Základnou myšlienkou Lanczosovej metódy je, že je možne skonštruovať takú špeciálnu bázu v ktorej bude mať hamiltonián \mathcal{H} tvar trojdiagonálnej matice

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} a_0 & \sqrt{b_1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{b_1} & a_1 & \sqrt{b_2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{b_2} & a_2 & \sqrt{b_3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{b_3} & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

nasledovným postupom: Po prvé je nutné vybrať štartovací vektor $|\phi_0\rangle$ z Hilbertovho priestoru študovaného systému, ktorý má nenulový prekryv s vektorom základného

stavu. Najjednoduchší spôsob ako získať vektor spĺňajúci túto podmienku je položiť ho rovný lineárnej kombinácii vektorov bázy s náhodnými koeficientami α :

$$\left|\phi_{0}\right\rangle = \sum_{i} \alpha_{i} \left|i\right\rangle. \tag{3.8}$$

Pomocou štartovacieho vektora sa zostrojí vektor $|\phi_1\rangle$ ako:

$$|\phi_1\rangle = \mathcal{H}|\phi_0\rangle - a_0|\phi_0\rangle \tag{3.9}$$

a požaduje sa ortogonálnosť $\langle \phi_0 | \phi_1 \rangle = 0.$ Po priamom dosadení tak pre a_0 dostávame:

$$a_0 = \frac{\langle \phi_0 | \mathcal{H} | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle}.$$
(3.10)

Pomocou vektorov $|\phi_0\rangle$ a $|\phi_1\rangle$ sa skonštruuje tretí vektor:

$$|\phi_2\rangle = \mathcal{H}|\phi_1\rangle - a_1|\phi_1\rangle - b_1|\phi_0\rangle, \qquad (3.11)$$

a požadujeme jeho ortogonálnosť s predchádzajúcimi vektormi. Pri tvorbe ďalších vektorov sa postupuje rekurzívne podľa:

$$|\phi_{n+1}\rangle = \mathcal{H}|\phi_n\rangle - a_n|\phi_n\rangle - b_n|\phi_{n-1}\rangle, \qquad (3.12)$$

z ortogonálnosti tvorených vektorov dostávame pre členy matice H vzťahy:

$$a_n = \frac{\langle \phi_n | \mathcal{H} | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle}, \quad b_{n+1} = \frac{\langle \phi_{n+1} | \phi_{n+1} \rangle}{\langle \phi_n | \phi_n \rangle}.$$
(3.13)

Maticu **H** je už možne diagonalizovať štandardnými algoritmami a získať tak energetické spektrum. Nie je však nutné skonštruovať celú maticu $(4^L \times 4^L)$ pre Hubbardov model). Každá iterácia (3.12-3.13) zväčšuje maticu **H** o jeden riadok a stĺpec. Diagonalizáciou tejto neúplnej matice dostávame s každou ďalšou iteráciou stále presnejšie výrazy pre vlastné hodnoty (od najnižšej postupne po najvyššiu). Výhodou Lanczosovej metódy je, že na získanie dostatočne presných informácií o základnom stave skúmaného modelu je potrebných len málo iterácií (typicky menej ako sto iterácií pre Hubbardov model na mriežkach do veľkosti L = 20). Stredné hodnoty ľubovoľného operátora \mathcal{A} prislúchajúceho vlastnému stavu φ_{α} je možné získať pomocou vlastných vektorov φ^m neúplnej matice **H** (kde *m* je celkový počet iterácií a teda aj rozmer neúplnej matice **H**) a vektorov $|\phi_n\rangle$:

$$\left\langle \varphi_{\alpha} \right| \mathcal{A} \left| \varphi_{\alpha} \right\rangle = \sum_{n=1}^{m} \left\langle \phi_{n} \varphi_{\alpha n}^{m} \right| \mathcal{A} \left| \varphi_{\alpha n}^{m} \phi_{n} \right\rangle.$$
(3.14)

Pre ľubovoľný operátor platí, že v prípade malého počtu iterácií budú takto nadobudnuté vlastné hodnoty korektné len pre niekoľko najnižších vlastných stavov. Zo vzťahu (3.14) je zrejmé, že do výpočtu stredných hodnôt vstupujú všetky vektory $|\phi_n\rangle$. Ak však bol náš štartovaní vektor lineárnou kombináciu všetkých vektorov bázy, tak pri odkladaní vektorov $|\phi_n\rangle$ môžeme rýchlo naraziť na nedostatok pamäte. Casto je preto výhodnejšie celý proces generovania vektorov $|\phi_n\rangle$ zopakovať pri výpočte stredných hodnôt. Takto je potrebné uchovávať v pamäti len vektory $|\phi_n\rangle$ a $|\phi_{n-1}\rangle$ z ktorých je generovaný vektor $|\phi_{n+1}\rangle$. Napriek nárokom na pamäť sa v prípade, keď je potrebné určiť aj excitované stavy, odporúča v procese generovania matice H odkladať všetky vektory $|\phi_n\rangle$. Dôvodom je istá numerická nestabilita Lanczosovej metódy, ktorá v niektorých prípadoch vedie k tomu, že vektory $|\phi_n\rangle$ nie sú ortogonálne so všetkými predchádzajúcimi vektormi. To sa pri výpočte stredných hodnôt prejaví tak, že vyššie energetické stavy môžu s nárastom iterácií skolabovať na nižšie aj keď systém nie je degenerovaný [81]. Túto numerickú nestabilitu je možné ošetriť tým, že každý vektor $|\phi_n\rangle$ je v procese generovania matice ${\bf H}$ opravený o chybu ktorá vedie k odchýlkam od ortogonálnosti nasledovným postupom: pre j = 1 až po j
= n - 1 opakuj: 1. $q = \langle \phi_j | \phi_n \rangle$; 2. $| \phi_n \rangle \leftarrow (| \phi_n \rangle - q | \phi_j \rangle)/q$. Aj takto upravená Lanczosova metóda však umožňuje len štúdium základného stavu a veľmi nízkych teplôt. Naviac, aj keď je Lanczosovou metódou možné dosiahnuť podstatne väčšie mriežky ako exaktnou numerickou diagonalizáciou, stále nemusia byť dostačujúce na spoľahlivý popis základného stavu v termodynamickej limite.

3.3 Metóda kanonických transformácií

Exaktná diagonalizácia je metóda, ktorá je použiteľná na široké spektrum problémov. V prípade modelu Falicova-Kimballa, kde sa neuvažuje hubbardovská interakcia (alebo je nekonečná), sme využívali efektívnejšie numerické metódy, ktorých základom je metóda kanonických transformácií (MKT) [82]². Pre jednoduchosť sa pri popise tejto metódy aj metód na ňu nadväzujúcich obmedzíme na konvenčný model Falicova-Kimballa (2.3), kde $E_f = 0$. Operátor počtu f elektrónov v tomto modeli (a vo všetkých uvažovaných modifikáciách) komutuje s celkovým hamiltoniánom. Preto je operátor $f_i^+ f_i$ možné nahradiť reálnou premennou w_i nadobúdajúcou len dva stavy, 0 ak je f orbitál v *i*-tom mriežkovom bode prázdny a 1 ak je obsadený. Postupnosť obsadzovacích čísel $w = \{w_1, w_2, ..., w_L\}$ nazývame konfiguráciou f elektrónov. Hamiltonián (2.3) (pre $E_f = 0$) prejde na tvar

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} h_{ij}(w) d_i^+ d_j, \qquad (3.15)$$

kde $h_{ij}(w) = t_{i,j} + U\delta_{ij}w_i$. Matica **h** je hermitovská $(h_{ij}(w) = h_{ij}^{\dagger}(w))$. Základom kanonickej transformácie je previesť operátory d_i^+ a d_j pomocou unitárnej matice \mathcal{U} na nové operátory:

$$\tilde{d_{\alpha}}^{+} = \sum_{i} \mathcal{U}_{\alpha i}^{\dagger} d_{i}^{+} \qquad \tilde{d_{\beta}} = \sum_{j} \mathcal{U}_{\beta j} d_{j} \qquad (3.16)$$

pre ktoré platia rovnaké komutačné vzťahy ako pre operátory d_i, d_i^+ :

$$\begin{aligned} d_{i}^{+}d_{j}^{+} + d_{j}^{+}d_{i}^{+} &= 0, \\ d_{i}^{+}d_{j} + d_{j}d_{i}^{+} &= \delta_{ij}, \\ d_{i}d_{j} + d_{j}d_{i} &= 0, \end{aligned}$$
(3.17)

a zároveň:

$$N_{d} = \sum_{i=1}^{L} d_{i}^{+} d_{i} = \sum_{\alpha=1}^{L} \tilde{d}_{\alpha}^{+} \tilde{d}_{\alpha}.$$
 (3.18)

 $^2\mathrm{V}$ äčšina tejto podkapitoly bola spracovaná podľa citovaného zdroja

Naviac požadujeme, aby mal hamiltonián (3.15) po prevedení transformácie diagonálny tvar:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\alpha\beta} h_{ij}(w) \mathcal{U}_{i\alpha}^{\dagger} \mathcal{U}_{j\beta} \tilde{d}_{\alpha}^{\dagger} \tilde{d}_{\beta} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}(w) \tilde{d}_{\alpha}^{\dagger} \tilde{d}_{\alpha}.$$
(3.19)

Je zrejmé, že rovnica (3.19) je splnená ak platí podmienka:

$$\sum_{ij} h_{ij} \mathcal{U}_{i\alpha}^{\dagger} \mathcal{U}_{j\beta} = \varepsilon_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}, \qquad (3.20)$$

ktorú možno pri využití podmienok unitárnosti matice \mathcal{U} prepísať na tvar:

$$\sum_{j} (h_{ij} - \varepsilon_{\alpha} \delta_{ij}) \mathcal{U}_{\alpha j} = 0.$$
(3.21)

Rovnica (3.21) znamená, že na prepísanie hamiltoniánu (3.15) do diagonálneho tvaru, postačuje nájsť vlastné hodnoty matice \mathbf{h} a im prislúchajúce vlastné vektory, ktoré tvoria unitárnu maticu \mathcal{U} . To je možné urobiť numerickou diagonalizáciou. Pomocou matice \mathcal{U} sa potom dajú vyjadriť základne korelačne funkcie pre d elektrónový podsystém napr.:

$$\langle n_i^d \rangle_w = \sum_{\alpha \le \alpha_F} \mathcal{U}_{i\alpha}^+ \mathcal{U}_{\alpha i},$$
 (3.22)

$$\left\langle d_i^+ d_j \right\rangle_w = \sum_{\alpha \le \alpha_F} \mathcal{U}_{i\alpha}^+ \mathcal{U}_{\alpha j},$$
(3.23)

$$\left\langle n_{i}^{d} n_{j}^{d} \right\rangle_{w} = \sum_{\alpha \leq \alpha_{F}} \mathcal{U}_{i\alpha}^{+} \mathcal{U}_{\alpha i} \sum_{\alpha \leq \alpha_{F}} \mathcal{U}_{j\alpha}^{+} \mathcal{U}_{\alpha j} - \left| \sum_{\alpha \leq \alpha_{F}} \mathcal{U}_{i\alpha}^{+} \mathcal{U}_{\alpha j} \right|^{2}.$$
 (3.24)

Vo vzťahoch (3.22)-(3.24) sa predpokladá, že vlastné vektory tvoriace maticu \mathcal{U} , sú zoradené vzostupne podľa im prislúchajúcich vlastných hodnôt. Číslo α_F potom označuje Fermiho hladinu. Pre konvenčný model Falicova-Kimballa $\alpha_F = N_d$.

3.4 Exaktná diagonalizácia na malých klástroch

Zo vzťahov (3.18) a (3.19) je zrejmé, že najnižšia energia prislúchajúca konkrétnej konfigurácií w, je súčtom N_d najnižších vlastných hodnôt $\varepsilon(w)$ matice **h** (3.15), ktoré

sú obsadzované \tilde{d} elektrónmi. Určenie základného stavu využitím metódy kanonických transformácií sa preto redukuje na určenie vlastných hodnôt matice ${\bf h}$ pre zadanú konfiguráciu w a následné stanovenie konfigurácie, ktorej zodpovedá celkové minimum energie. V prípade, že je v systéme fixovaný celkový počet častíc podmienkou $N_f + N_d = {\rm konš.}$ tak nájdenie konfigurácie základného stavu pre zadané parametreUa E_f znamená automaticky aj určeni
efelektrónovej obsadenosti, čo umožňuje štúdium valenčných prechodov (parameter E_f môže modelovať napríklad vplyv vonkajšieho tlaku). Vzhľadom na to, že E_f nevstupuje priamo do matice h je pri štúdiu valenčných prechodov výhodnejšie postupovať opačne. Teda najprv nájsť konfigurácie s najnižšou energiou $E_{min}(N_f)$ pre každú možnú f-elektrónovú obsadenosť na danej mriežke, na príklad pre L = 10 nájsť jedenásť najnižších energií pre $N_f = 0, 1, 2...10$, a následne na základe celkovej energie $E = E_{min}(N_f) + E_f N_f$ vybrať z tejto *n*-tice také N_f (a teda aj konfiguráciu) ktorej prislúcha celkové minimum energie pri daných parametroch. Naviac pomocou energetického spektra matice \mathbf{h} prislúchajúcej konfigurácii základného stavu je možné systém charakterizovať ako izolátor, ak je v termodynamickej limite $(L \to \infty)$ rozdiel energií medzi prvou neobsadenou hladinou v spektre $\varepsilon_{N_d+1}(w_{min})$ a Fermiho hladinou $\varepsilon_{N_d}(w_{min})$ nenulový a ako kov v opačnom prípade.

Nájsť konfiguráciu základného stavu je možné viacerými metódami. Ak sú pri hľadaní konfigurácie základného stavu prešetrené všetky možné konfigurácie w, hovoríme o **metóde exaktnej diagonalizácie na malých klástroch**. Táto metóda sa od metódy popísanej v podkapitole (3.1) líši zásadne. Kým pri exaktnej diagonalizacií by bolo pre model Falicova-Kimballa potrebné diagonalizovať jednu maticu veľkosti $4^L \times 4^L$, tak pri exaktnej diagonalizácii na malých klástroch je potrebné diagonalizovať 2^L matíc veľkosti $L \times L$. Za použitie exaktnej diagonalizácie na malých klástroch hovorí menšia náročnosť na operačnú pamäť, schopnosť dosiahnuť väčšie mriežky, jednoduchšie využívanie symetrií modelu na redukciu konfiguračného priestoru a hlavne podstatne jednoduchšia paralelizácia. Avšak aj jej náročnosť na výpočtové prostriedky narastá exponenciálne s veľkosťou systému, čo znemožňuje jej použitie na dostatočne veľkých mriežkach. Je to však ideálna metóda pri štúdiu modelu Falicova-Kimballa na malých mriežkach, ktorá naviac slúži ako etalón pri použití aproximatívnych metód.

3.5 Aproximatívna metóda na štúdium základného stavu modelu Falicova-Kimballa

Metóda exaktnej numerickej diagonalizácie na malých klástroch sa stala základom pre dobre kontrolovateľnú aproximatívnu numerickú metódu [21]. Pri jej použití na určenie základného stavu (alebo blízkeho stavu) nie je potrebné preskúmať všetky možné f elektrónové konfigurácie a tak umožňuje štúdium na podstatne väčších mriežkach. Jej princíp spočíva v nasledujúcom algoritme. Pre skúmané hodnoty parametrov

- (i) vybrať skusmú konfiguráciu lokalizovaných elektrónov $w = \{w_1, w_2, \dots, w_L\},\$
- (*ii*) nájsť vlastné hodnoty ε_{α} matice $\mathbf{h}(w)$ (3.19)
- (iii) pre dané N_d stanoviť najnižšiu energiu vybranej konfigurácie $E_{min}(w)$, zaplnením najnižších hladín energetického spektra ε itinerantnými elektrónmi,
- (*iv*) z konfigurácie w generovať novú konfiguráciu \overline{w} náhodným výberom elektrónu a jeho presunom na náhodne vybranú neobsadenú pozíciu,
- (v) určiť energiu $E_{min}(\overline{w})$. Ak $E_{min}(\overline{w}) < E_{min}(w)$ potom akceptovať novú skusmú konfiguráciu s nižšou energiou, teda priradiť $w = \overline{w}$.
- (vi) body (iv) až (v) opakovať, kým nie je splnená vybraná konvergenčná podmienka.

Ide teda o horolezecký algoritmus, ktorý je pre konkrétny problém upravovaný viacerými pravidlami umožňujúcimi obchádzať lokálne minimá a zrýchľujúcimi konvergenciu, napríklad presúvaním viacerých elektrónov, použitím viacerých nezávislých štartovacích konfigurácií a podobne.

3.6 Metóda kanonických transformácií a termodynamické vlastnosti modelu Falicova-Kimballa

Metóda kanonických transformácií sa ukázala ako veľmi užitočná aj pri štúdiu termodynamických vlastností modelu Falicova-Kimballa. Grand-kanonickú štatistickú sumu
konvenčného modelu Falicova-Kimballa je možne vyjadriť ako funkciu vlastných hodnôt ε_i matice $\mathbf{h}(w)$ (3.15) závislej od f elektrónovej konfigurácie w:

$$\Xi = \sum_{\{w\}} e^{-\beta \left[\left(E_f - \mu \right) N_f \right]} \prod_i \left(1 + e^{-\beta \left(\varepsilon_i - \mu \right)} \right), \qquad (3.25)$$

kde $\beta = \frac{1}{\tau}$, $\tau = k_B T/t$, μ je chemický potenciál a sumácia je cez všetky f elektrónové konfigurácie. Zo štatistickej sumy je možne následne vyjadriť termodynamické veličiny, ako napríklad stredný počet častíc a vnútornú energiu:

$$N = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \qquad E = -(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \mu N), \qquad (3.26)$$

Grand-kanonický súbor je pri štúdiu termodynamiky modelu Falicova-Kimball často uprednostňovaný pred kanonickým súborom. Dôvodom je jeho rýchlejšia konvergencia k termodynamickej limite, pretože je menej zaťažený efektami konečnej mriežky. Tejto vlastnosti sa budeme podrobnejšie venovať v časti s výsledkami, lebo bola čiastočne predmetom nášho štúdia. Jeho nevýhodou je, že vo všeobecnosti treba pre každú teplotu určiť chemický potenciál, čo zaberá podstatnú časť numerických výpočtov. Rovnako ako v prípade základného stavu, tak aj pri štúdiu termodynamických vlastností modelu Falicova-Kimbala narážame na problém, že exaktné štúdium (použijúc všetky možné konfigurácie) je prakticky realizovateľné len na relatívne malých mriežkach. Jednou z možností ako dosiahnuť väčšie mriežky je použitie Monte Carlo metód.

3.7 Grand-kanonické Monte Carlo

To že sú *f* elektróny v modeli Falicova-Kimballa lokalizované, spolu s metódou kanonických transformácií umožňuje pri jeho štúdiu použiť klasické vzorkovanie (proces akým sa vyberajú stavy zarátané pri počítaní stredných hodnôt) a vyhnúť sa použitiu kvantového Monte-Carla. Klasické Monte Carlo metódy upravené pre model Falicova-Kimballa a z neho odvodené modely, vychádzajú z Metropolisovho-Hastingsovho algoritmu [83] Pri popise klasického grand-kanonického Monte Carla sa obmedzíme na symetrický prípad, kde sa zachováva tzv. časticová-dierová symetria, kde je fixovaný chemický potenciál (pre konvenčný model Falicova-Kimballa $\mu = U/2$). Len výnimočne sa táto metóda používa aj mimo symetrického prípadu, pretože dostatočne presné určenie chemického potenciálu pre požadovaný počet častíc, je výpočtovo extrémne náročné, porovnateľné s exaktnými výpočtami.

V prípade grand-kanonického Monte Carla pre model Falicova-Kimbala slúži ako váhovacia funkcia takzvaná elektrónová voľná energia [31]:

$$F(w) = (E_f - \mu)N_f - \frac{1}{\beta}\sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}).$$
 (3.27)

Ide o veličinu ktorá je dobre definovaná len pre zadanú konfiguráciu f elektrónov. Schému algoritmu pre konvenčný model je možné popísať nasledovne:

- (i) vybrať skusmú konfiguráciu lokalizovaných elektrónov $w = \{w_1, w_2, \dots, w_L\},\$
- (*ii*) nájsť vlastné hodnoty ε_i matice $\mathbf{h}(w)$ a určiť elektrónovú voľnú energiu F(w)
- (*iii*) náhodne vybrať mriežkovú polohu x a generovať skusmú konfiguráciu \overline{w} , kde $\overline{w}_i = 1 - w_i$ ak i = x a $\overline{w}_i = w_i$ pre ostatné polohy,
- (*iv*) určiť elektrónovú voľnú energiu $F(\overline{w})$ a rozdiel $\delta F = F(w) F(\overline{w})$,
- (v) ak $\delta F \leq 0$, potom je nový stav energeticky výhodnejší (alebo rovnocenný) preto zmeniť $w = \overline{w}$ a $F(w) = F(\overline{w})$, inak generuj náhodne číslo η z uniformného rozdelenia na intervale $\langle 0, 1 \rangle$ a ak: $e^{-\beta \delta F} > \eta$ potom tiež akceptuj nový stav $w = \overline{w}$ a $F(w) = F(\overline{w})$.
- (vi) kroky (iii)-(v) opakovať po celú dobu termalizácie.

Po ukončení termalizácie (typicky 3×10^4 Monte Carlo krokov) pokračovať v iterovaní spolu s generovaním potrebných dát (10^4 až 10^5 Monte Carlo krokov na mriežkovú polohu). Takéto vzorkovanie spĺňa podmienku detailnej rovnováhy, teda že v rovnovážnom stave (po ukončení termalizácie) je zmena v smere $w \to \overline{w}$ rovnako pravdepodobná ako zmena v opačnom smere. Rovnako je splnená aj podmienka ergodicity, teda že je principiálne možné dosiahnuť takýmto vzorkovaním každý prípustný stav systému. Tu je potrebné upozorniť, že aj keď je vzorkovanie klasické, v každom Monte Carlo kroku sa rieši kvantový problém metódou kanonickej transformácie (pomocou diagonalizácie na malých klástroch).

Použitie grankanonického súboru prináša okrem potreby presne stanoviť chemický potenciál ešte jednu komplikáciu. Vzťahy pre výpočet niektorých veličín majú pomerne komplikovaný tvar. Napríklad tepelnú kapacitu, pre konštantný počet častíc a konštantný objem je potrebné odvodiť z nasledujúceho vzťahu:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \left(E - \mu N\right)}{\partial T}\right)_{V,\mu} - T \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu}^{2}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T}},$$
(3.28)

kde E je vnútorná energia. Aplikovaním vzťahu (3.28) na konvenčný model Falicova-Kimballa a použitím fluktuačného-disipačného teorému ([84]) dostávame vzťah pre výpočet tepelnej kapacity vhodný pre metódu Monte Carlo:

$$C_{V,N} = \frac{k_B \beta^2}{L} \left(\left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2 + \mu \left[\left\langle E \right\rangle \left\langle N \right\rangle - \left\langle EN \right\rangle \right] + \left\langle \sum_i \frac{\epsilon_i \left(\epsilon_i - \mu\right)}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 2} \right\rangle \right), \tag{3.29}$$

kde zátvorky $\langle \rangle$ znamenajú termodynamickú strednú hodnotu a t = 1. Pri použití správneho vzorkovania pre metódy Monte Carlo platí:

$$\langle A \rangle \sim \tilde{A} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} A_i,$$
(3.30)

kde *m* je počet meraní. Štatistická chyba ktorá sprevádza takto určené stredné hodnoty je približne úmerná ~ $\frac{1}{\sqrt{m}}$ [84]. V ďalšom texte pre jednoduchosť stotožníme značenie $\langle A \rangle \equiv \tilde{A}$.

3.8 Kanonické Monte Carlo

Pri štúdiu viacerých otázok týkajúcich sa modelu Falicova-Kimballa, ako napríklad či model dokáže popísať teplotou indukovaný nespojitý prechod kov-izolátor, je potrebné opustiť symetrický prípad. Grankanonické Monte Carlo, popísané v predchádzajúcej podkapitole, pritom nie je ideálnou metódou na štúdium nesymetrického prípadu a to z dôvodu teplotne závislého chemického potenciálu. Potreba zbaviť sa výpočtovo náročného určovania chemického potenciálu nás viedla k vypracovaniu jednoduchého kanonického Monte Carla pre model Falicova-Kimballa. Jeho základom je metóda kanonických transformácií použitá pre kanonický súbor. Rovnako ako v predchádzajúcom prípade, aj tu použijeme na jej popis konvenčný model Falicova-Kimballa (3.15). Metóda vychádza z kanonickej štatistickej sumy:

$$Z = \sum_{\{w^f\}} e^{-\beta E_f N_f} \sum_{\{w^\varepsilon\}} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i w_i^\varepsilon}, \qquad (3.31)$$

kde $\{w^f\}$ znamená súčet cez všetky prípustné f-elektrónové konfigurácie a $\{w^{\varepsilon}\}$ súčet cez všetky prípustné kombinácie obsadenosti jedno-elektrónových stavov ε . Premenná w_i^{ε} je teda klasická veličina nadobúdajúca hodnotu 1 ak je energetická hladina ε_i obsadená a 0 v opačnom prípade. Pre zjednodušenie textu budeme aj w^{ε} nazývať konfiguráciou a predpokladať, že energetické hladiny ε_i sú vždy zoradené vzostupne. Z kanonickej sumy (3.31) v tvare

$$Z = \sum_{\{w^f\}, \{w^\varepsilon\}} e^{-\beta(E_f N_f + \sum_i \varepsilon_i w_i^\varepsilon)}$$
(3.32)

ako aj zo strednej hodnoty energie:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{w^f\}, \{w^\varepsilon\}} (E_f N_f + \sum_i \varepsilon_i w_i^\varepsilon) e^{-\beta (E_f N_f + \sum_i \varepsilon_i w_i^\varepsilon)}, \qquad (3.33)$$

je zrejmé, že na vzorkovanie klasických konfigurácií w^f a w^{ε} je možné použiť metódu Monte Carlo s celkovou váhou

$$X = e^{-\beta(E_f N_f + \sum_i \varepsilon_i w_i^{\varepsilon})} / Z.$$
(3.34)

Samotná simulácia začína z náhodných konfigurácií w^f , w^{ε} a ich vzorkovanie prebieha formálne tromi rôznymi spôsobmi. Prvý je možne použiť len za podmienky $N = N_f + N_d$, keď je zafixovaný celkový počet elektrónov N, ale počet f elektrónov N_f (a teda aj d elektrónov N_d) sa môže meniť. Takáto podmienka sa používa napríklad pri štúdiu valenčných prechodov. Potom skusmé konfigurácie $\overline{w}^f, \overline{w}^{\varepsilon}$, z aktuálnych w^f , w^{ε} vygenerujeme následovne: Skopírujeme aktuálne konfigurácie $\overline{w}^f = w^f, \overline{w}^{\varepsilon} = w^{\varepsilon}$ a náhodne vyberieme jednu mriežkovú polohu i:

Ak $w_i^f = 1$ potom:

- (i) zmeň $\overline{w}_i^f = 0$ (to zodpovedá zníženiu počtu *f*-elektrónov o jeden),
- (ii) náhodne vyber jednu z neobsadených energetických hladín $w_j^{\varepsilon} = 0$ a zmeň $\overline{w}_j^{\varepsilon} = 1$ (to zodpovedá zvýšeniu počtu *d* elektrónov o jeden a celkový počet elektrónov *N* ostáva po tomto kroku zachovaný),
- (*iii*) s pravdepodobnosťou $min\left\{1, \frac{\overline{X}}{\overline{X}} \frac{L-N_d}{N_d+1}\right\}$, kde \overline{X} je váha pri použití konfigurácií $\overline{w}^f, \overline{w}^\varepsilon$ a L je veľkosť mriežky príjmi tieto konfigurácie ako nové konfigurácie.

Ak $w_i^f = 0$ potom:

- (i) zmeň $\overline{w}^f = 1$ (to zodpovedá zvýšeniu počtu *f*-elektrónov o jeden),
- (*ii*) náhodne vyber jednu z obsadených energetických hladín $w_j^{\varepsilon} = 1$ a zmeň $\overline{w}_j^{\varepsilon} = 0$ (to zodpovedá zníženiu počtu *d* elektrónov o jeden),
- (iii) s pravdepodobnosťou $min\left\{1, \frac{\overline{X}}{\overline{X}} \frac{N_d}{L-(N_d-1)}\right\}$ príjmi konfigurácie $\overline{w}^f, \overline{w}^{\varepsilon}$ ako nové konfigurácie v Markovovskej retiazke.

Prítomnosť zlomkov $\frac{L-N_d}{N_d+1}$ (resp. $\frac{N_d}{L-(N_d-1)}$) v pravdepodobnostiach, pri akceptovaní alebo zamietnutí vygenerovaných konfigurácií odráža fakt, že existuje $L - N_d$ (resp. N_d) možností ako vybrať w_j^{ε} pri generovaní $w^{\varepsilon} \to \overline{w}^{\varepsilon}$, ale $N_d + 1$ (resp. $L - (N_d - 1)$) možností v opačnom smere $\overline{w}^{\varepsilon} \to w^{\varepsilon}$. Takáto modifikácia je teda potrebná, aby bola zachovaná detailná rovnováha.

Takýmto spôsobom vzorkovania je v princípe možné dosiahnuť každú konfiguráciu a teda prvý typ generovania nových konfigurácií sám o sebe spĺňa podmienku ergodicity pre prípad $N = N_f + N_d$. Lenže v niektorých prípadoch je pomer akceptovaných konfigurácií k zamietnutým príliš malý, čo spomaľuje celkovú simuláciu (malý pomer si vyžaduje veľa Monte Carlo krokov). Naviac tento spôsob vzorkovania nemožno použiť v prípade keď $N_f =$ konš., $N_d =$ konš. (model v interpretácií kde f častice sú klasické ióny). Z týchto dôvodov používame pri vzorkovaní ďalšie dve spôsoby, ktoré ponechávajú konštantné N_f aj N_d . V druhom (v celkovom poradí) spôsobe je skúšobná konfigurácia \overline{w}^f vygenerovaná presunutím náhodne vybraného f elektrónu na náhodne vybranú neobsadenú polohu. V treťom je skúšobná konfigurácia \overline{w}^e vygenerovaná tak, že náhodne vybraná obsadená hladina ($w_j^e = 1$) je zmenená na neobsadenú a zároveň náhodne vybraná neobsadená hladina ($w_j^e = 1$) je zmenená na neobsadenú. Pri treťom type sa f elektrónová konfigurácia nemení, čo znamená že si nevyžaduje previesť diagonalizáciu a teda je to najrýchlejší typ. V druhom aj treťom type je Metropolisové akceptačné kritérium $min \left\{1, \frac{\overline{X}}{\overline{X}}\right\}$ a spolu spĺňajú podmienku ergodicity pre prípad $N_f =$ konš., $N_d =$ konš.. V prípade $N = N_f + N_d$ hovoríme o jednom Monte Carlo kroku vtedy, keď boli prevedené všetky tri spôsoby, naviac z dôvodu lepšej konvergencie je efektívnejšie použiť v jednom kroku hneď niekoľko vzorkovaní tretieho typu (typicky $min \{N_d, L - N_d\}$).

Dalšou z výhod kanonického Monte Carla v porovnaní s grand-kanonickým Monte Carlom je aj jednoduché vyjadrenie viacerých veličín. Napríklad tepelnú kapacitu použitím fluktuačného-disipačného teorému je možne vyjadriť ako:

$$C = \frac{k_B \beta^2}{L} \left(\left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2 \right), \qquad (3.35)$$

čo je nepomerne jednoduchšie v porovnaní so vzťahom (3.29). To znamená, že nie je nutné počítať toľko rôznych stredných hodnôt. Priamemu porovnaniu grankanonického a kanonického Monte Carla sa budeme venovať v Kapitole 4.2.2.

Formalizmus kanonického Monte Carla je možné použiť aj pri hľadaní základného stavu, využijúc takzvané **simulované žíhanie** [85]. Najnižšia energia prislúchajúca konfigurácií w^f je:

$$E(w^f) = E_f N_f + \sum_{i=1}^{N_d} \varepsilon_i, \qquad (3.36)$$

keď v pravdepodobnostiach, ktoré rozhodujú o akceptovaní či neakceptovaní novej

konfigurácie, zameníme:

$$\frac{\overline{X}}{\overline{X}} \to e^{-\beta(E(\overline{w_f}) - E(w_f))},\tag{3.37}$$

tak spolu s tu predstaveným vzorkovaním (bez tretieho typu) dostávame pri postupnom znižovaní teploty efektívny nástroj na hľadanie konfigurácie základného stavu. Jeho výhodou je, že v procese termalizácie sú s jednoducho definovanou pravdepodobnosťou prijímané aj konfigurácie s vyššou energiou, čo pomáha pri obchádzaní lokálnych miním.

Monte Carlo metódy, tak ako aj ostatné doteraz predstavené metódy, pracujú na konečných mriežkach. Výsledky sú preto zaťažené takzvanými efektami konečnej mriežky. Vo väčšine prípadoch nás zaujíma termodynamická limita, teda výsledky, ktoré zodpovedajú limite $L \to \infty$. Hodnoty v termodynamickej limite je možné extrapolovať z konečných mriežok použitím škálovania, teda vyhodnotením zmien veličiny s rastúcou mriežkou. Ideálna situácia nastáva, ak je možné použiť tak veľké mriežky, že sa skúmaná veličina s rastúcou mriežkou nemení. To indikuje, že efekty mriežky sú zanedbateľné a teda je možné stotožniť hodnoty získané na konečnej mriežke s limitou $L \to \infty$. Kritickou oblasťou v štúdiu na konečných mriežkach je analýza výsledkov v blízkom okolí fázových prechodov. Základným problémom štúdia fázových prechodov je fakt, že termodynamické veličiny majú na konečných mriežkach aj v oblasti fázového prechodu hladký (spojitý) priebeh. Preto vzniká problém nielen pri určení kritických hodnôt parametrov (napríklad kritickej teploty), ale náročné je aj rozlíšiť či pôjde v termodynamickej limite o fázový prechod prvého druhu, alebo spojitý fázový prechod. Za účelom identifikácie druhu fázového prechodu bolo rozpracovaných viacero metód. Väčšina z nich je postavená na známych škálovacích zákonov pre kritické teploty [84], ktoré v ideálnom prípade umožňujú pomocou kritických indexov identifikovať aj triedu univerzality. To nie je prípad modelu Falicova-Kimballa, kde náročnosť výpočtov nateraz pre väčšinu parametrov neumožňuje dosiahnuť dostatočne veľké mriežky na spoľahlivé určenie kritických indexov, čo ale neznamená, že nie je možné identifikovať fázový prechod. V symetrickom prípade modelu Falicova-Kimbala sa nám za účelom identifikácie fázového prechodu osvedčila takzvaná metóda Binderových kumulantov. Metóda využíva to, že stredné hodnoty rôznych mocnín termodynamických veličín majú rôzne škálovacie funkcie, teda konvergujú k termodynamickej limite rozličným spôsobom. Pomocou strednej hodnoty druhej a štvrtej mocniny parametra usporiadania ν (parameter usporiadania je veličina, ktorá je nulová nad fázovým prechodom a nenulová pod ním) je možné zadefinovať Binderov kumulant štvrtého rádu:

$$B(L,\tau) = 1 - \frac{\langle \nu(L,\tau)^4 \rangle}{3 \langle \nu(L,\tau)^2 \rangle^2}.$$
(3.38)

Dá sa ukázať, že pre takto definovaný kumulant platí: $\lim_{\tau \to \infty} B(L, \tau) = 0$, $\lim_{\tau \to 0} B(L, \tau) = 0$ 2/3. V prípade spojitého fázového prechodu má Binderov kumulant ako funkcia teploty monotónny priebeh, naviac pre dostatočne veľké mriežky L_1 , L_2 dostávame $B(L_1, \tau_c) = B(L_2, \tau_c)$ (τ_c je kritická teplota). Pre $\tau \neq \tau_c$ sa kumulanty líšia v dôsledku rozdielnych škálovacích funkcií mocnín parametra usporiadania. Z priesečníka Binderových kumulantov je preto možné odhadnúť kritickú teplotu. V prípade fázového prechodu prvého druhu vykazuje Binderov kumulant nad kritickou teplotou lokálne minimum. Na potvrdenie fázového prechodu prvého druhu je potrebné ukázať, že toto minimum nevymizne ani pre $L \to \infty$, čo je často problematické. Spoľahlivejšiu metódu, ktorá umožňuje rozlíšiť fázový prechod prvého druhu od spojitého fázového prechodu rozpracovali Challa, Landau a Binder [86] a bola zovšeobecnená pre širokú triedu modelov Borgsom a Koteckým [87]. Spomínaní autori ukázali, že na okolí fázového prechodu prvého druhu je možné distribúciu pravdepodobnosti niektorých veličín (napríklad energie) popísať ako súčet dvoch gaussovských distribúcií, ktoré sú centrované na rozdielne hodnoty. Naopak, v blízkosti fázového prechodu druhého druhu postačuje na popis distribúcie pravdepodobnosti jedna gaussovská distribúcia. To znamená, že distribúcia pravdepodobnosti energie pre τ blízke τ_c má dvoj-maximový charakter ak ide o fázový prechod prvého druhu a jenoduchý, jednomaximový charakter ak je to spojitý fázový prechod.

3.9 Kvantové Monte Carlo

Jedným z cieľov, ktoré sme si na začiatku položili, bolo zvládnuť niektorú z metód, ktorá by umožňovala štúdium vplyvu hubbardovskej interakcie, alebo vplyvu kvantových spinov na vlastnosti silne korelovaných systémov, na väčších mriežkach ako umožňuje exaktná diagonalizácia. Pozornosť sme venovali predovšetkým takzvanej SSE (z anglického Stochastic Series Expansion) Monte Carlo metóde.

Túto metódu používame predovšetkým na štúdium systémov, kde je nutné uvažovať kvantové spiny. Žiadna z týchto úloh zatiaľ nie je uzatvorené, predkladaná práca teda neobsahuje konkrétne výsledky získané touto metódou a preto sa pri jej popise obmedzíme len na jej základné črty. Viac je možné nájsť v napríklad prácach Sandvika a kolektívu [88].

SSE Monte Carlo je typ teplotného kvantového Monte Carla, ktoré nepoužíva takzvanú Trotterovú dekompozíciu [89], ale rozvoj operátora $e^{-\beta \mathcal{H}}$ do radu. Preto sa SSE Monte Carlo často označuje ako exaktné Monte Carlo. Základ SSE spočíva v prepísaní štatistickej sumy pomocou Taylorového radu:

$$Z = Spe^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^n}{n!} \sum_{\{\alpha\}_n} \langle \alpha_0 | \mathcal{H}^n | \alpha_0 \rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^n}{n!} \sum_{\{\alpha\}_n} \langle \alpha_0 | \mathcal{H} | \alpha_{n-1} \rangle \langle \alpha_{n-1} | \mathcal{H} | \alpha_{n-2} \rangle \dots \langle \alpha_1 | \mathcal{H} | \alpha_0 \rangle ,$$
(3.39)

kde je štatistická suma vyjadrená ako súčet diagonálnych elementov matice bázy $\{|\alpha\rangle\}$ a kde $\mathcal{H} |\alpha_i\rangle = h |\alpha_{i+1}\rangle$, pričom $|\alpha_{i+1}\rangle$ je vektor bázy. Tento rozvoj platí pre ľubovoľný hamiltonián a umožňuje vyjadriť niektoré veličiny pomocou jednoduchých vzťahov. Napríklad pre energiu platí:

$$E = \frac{-1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^n}{(n)!} \frac{n}{\beta} \sum_{\{\alpha\}_n} \langle \alpha_0 | H | \alpha_{n-1} \rangle \langle \alpha_{n-1} | H | \alpha_{n-2} \rangle \dots \langle \alpha_1 | H | \alpha_0 \rangle = = -\frac{\langle n \rangle}{\beta}, \qquad (3.40)$$

a pre tepelnú kapacitu:

$$C = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 - \langle n \rangle .$$
(3.41)

Výrazy typu $\langle \alpha_i | \mathcal{H} | \alpha_{i-1} \rangle$ je možné rozdeliť na diagonálne a nediagonálne časti a

následne ich ohodnotiť a zistiť ako prispievajú do energie, respektíve ako modifikujú zvolenú váhu. V takomto systéme potom neprebieha vzorkovanie len cez rôzne stavy $|\alpha_i\rangle$, ale aj výberom operátorov. Ako presne takéto vzorkovanie funguje a ako ho robiť efektívne je možné nájsť napríklad v prácach [90].

4 Výsledky

Kapitolu výsledky sme rozdelili na dve hlavné časti. V prvej sme zhrnuli naše najdôležitejšie výsledky z prác, kde sme sa obmedzili na štúdium základného stavu rôznych verzií modelu Falicova-Kimballa. Druhá časť je venovaná prácam, kde sa sme sa venovali predovšetkým termodynamickým vlastnostiam modelu Falicova-Kimballa. V oboch prípadoch sme nadviazali na predošlé publikácie venované štúdiu rôznych problémov týkajúcich sa silne korelovaných systémov, ako bolo napríklad štúdium vplyvu prímesí na základný stav [91], vplyvu geometrie mriežky [46], nelokálnych interakcií [40]-[43] a štúdium zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa [36]-[39].

4.1 Štúdium základného stavu

Pri štúdiu základného stavu sme boli motivovaní predovšetkým snahou čo najviac priblížiť modely k reálnym materiálom tak, aby sa ich riešenie zásadným spôsobom neskomplikovalo. Napríklad experimentálne výsledky na nestechiometrickej zlúčenine $Sm_{1-x}B_6$ nás inšpirovali k štúdiu vplyvu porúch mriežky na vlastnosti silne korelovaných systémov [77]. Pozornosť sme venovali aj rôznym nelokálnym interakciám, pretože predchádzajúce práce ukázali [40]-[43], že ich príspevok môže byť pri štúdiu reálnych materiálov zásadný. Snaha popísať rôzne nehomogénne nábojové a spinové usporiadania pozorované v silne korelovaných systémoch v rámci jedného modelu, nás zase primäla študovať spinový modelu Falicova-Kimballa (2.4) obohatený o spinovo závislú interakciu a iné lokálne interakcie, ktorých vplyv sa pre zjednodušenie väčšinou neuvažuje.

4.1.1 Základný stav modelu Falicova-Kimballa na neideálnej mriežke

Konvečný model Falicova-Kimballa (2.3) sa osvedčil pri štúdiu viacerých vlastností zlúčeniny SmB_6 [26] a úspešne bol použitý aj na popis vplyvu prímesí na túto zlúčeninu [91]. Je preto prirodzené, že sme sa pokúsili týmto jednoduchým modelom popísať aj zmenu vo valenčnosti samáriových iónov, pozorovanú experimentálne v zlúčenine $Sm_{1-x}B_6$ [77] (pôvodná mriežka SmB_6 je ochudobnená o atómy samária). Defekt v re-



Obrázok 15: Reprezentatívne konfigurácie základného stavu pre L = 144 a rôzne hodnoty parametrov. Symbol • reprezentuje polohu obsadenú *f*-elektrónom, • reprezentuje polohu vakancie a bodka mriežkovú polohu neobsadenú *f*-elektrónom.

álnej mriežke bol v modeli reprezentovaný vakanciou bez ďalšieho vplyvu na štruktúru mriežky. Takéto zjednodušenie je v prípade $Sm_{1-x}B_6$ vhodnou aproximáciou, pretože kryštálová štruktúra $Sm_{1-x}B_6$ ostáva stabilná až do koncentrácií vakancií $x \sim 0.3$ [77]. Základný stav modelu sme vyšetrovali systematicky exaktnou numerickou diagonalizáciou na malých klástroch (kapitola 3.4) a aproximatívnou metódou (kapitola 3.5) za podmienky $N_f + N_d + N_v = L$ ($N_f + N_d$ je celkový počet elektrónov, N_v je počet vakancií, L je celková veľkosť mriežky), pre široké spektrum parametrov v D = 2. Reprezentatívne konfigurácie, ktoré tvorili základný stav pre rôzne parametre modelu, sú znázornené na Obr. 15. Pre malé koncentrácie vakancií $n_v = N_v/L$ a malé hustoty



Obrázok 16: Závislosť priemernej f elektrónovej obsadenosti n_f^{av} na parametri E_f pre rôzne koncentrácie vakancií n_v a interakcie U = 2 a U = 8.

f-elektrónov $n_f = N_f/(L - N_v)$ ($n_v \leq 1/8, n_f < 1/12$ pre $U \leq 1$ a $n_v \leq 1/8, n_f < 1/16$ pre U = 2) sa ako základný stav realizujú rôzne *n*-molekulové fázy. Pozorovali sme, že narastajúca koncentrácia n_v potláča *n*- molekulové fázy, ktoré sa pre $n_v > 1/4$ neobjavujú ako základný stav pri žiadnej hustote n_f . V oblasti $1/12 < n_f < 1/2$ pre $U \leq 1$ a $1/16 < n_f < 1/2$ pre U = 2, sú základným stavom kvázi-homogénne usporiadania, ktoré sa s narastajúcim n_f menia na tzv. porušenú šachovnicovú fázu. Prítomnosť va-



Obrázok 17: Závislosť priemernej f elektrónovej obsadenosti $n_f^{av.}$ na koncentrácií vakancií, pre U = 0.5, $E_f = 0.5$ (nárast n_f s nárastom n_v) a U = 8, $E_f = 0.4$ (pokles n_f s nárastom n_v) na mriežke $L = 8 \times 8$.



Obrázok 18: Závislosť priemernej f elektrónovej obsadenosti n_f^{av} na koncentrácií vakancií. Porovnanie teoretických výsledkov získaných na mriežkach $L = 6 \times 6$ a $L = 8 \times 8$ s experimentálnymi výsledkami [77] zmeny valenčnosti nestechiometrickej zlúčeniny $Sm_{1-x}B_6$ ($n_v \equiv x$).

kancií v systéme má podstatný vplyv na valenčné prechody. Narastajúca koncentrácia vakancií potláča schodovitú štruktúru valenčných prechodov typickú pre konvenčný model na ideálnej mriežke. Valenčný prechod sa s narastajúcou n_v stáva hladkým (Obr. 16). Pritom v závislosti od parametrov U a E_f priemerná f-elektrónová obsadenosť (počítaná cez súbor náhodných distribúcií vakancií) môže s nárastom koncentrácie vakancií rásť aj klesať ako to ilustruje Obr. 17. Keďže naším hlavným cieľom bolo popísať zmenu valenčnosti v $Sm_{1-x}B_6$, bolo nutné vybrať parametre modelu najbližšie k

situácii v tomto materiáli. Z predchádzajúcich prác [26] vyplýva, že v D = 2 model Falicova-Kimballa najlepšie popisuje SmB_6 za normálnych podmienok pre parametre U = 2 a $E_f = 0.44$. Z tohto dôvodu sme zvolili na porovnanie zmeny valenčnosti práve tieto hodnoty parametrov. Ako je vidieť na Obr. 18, napriek jednoduchosti modelu a použitej aproximácii, sú naše teoretické predpovede v dobrej zhode s experimentom. To možno považovať za ďalší dôkaz, že je tento jednoduchý model vhodný na popis niektorých vlastností vybraných silne korelovaných materiálov a to aj v prípade neideálnej mriežky.

4.1.2 Vplyv nelokálnych interakcií na základný stav modelu Falicova-Kimballa

Model Falicova-Kimballa dokáže napriek svojej jednoduchosti korektne popísať viaceré vlastnosti rôznych zlúčenín vzácnych zemín a prechodových kovov. Na druhej strane tento model zanedbáva všetky nelokálne interakcie a teda vyvstáva otázka, či výsledky modelu Falicova-Kimballa ostanú v platnosti aj v realistickejšej limite, keď nelokálne interakcie nebudú nulové. Jednou z nelokálnych interakcií, ktorá sa v konvenčnom modeli Falicova-Kimballa neuvažuje je člen korelovaného skákania, ktorý modifikuje pravdepodobnosť preskoku itinerantného elektrónu, s ohľadom na obsadenosť prislúchajúcich f-orbitálov. Ide teda o nelokálnu interakciu, ktorá mení kinetický člen hamiltoniánu (2.3) (modifikuje členy preskokovej matice t_{ij}). Dalšou nelokálnou interakciou, ktorá sa prirodzene núka ako zovšeobecnenie konvenčného modelu Falicova-Kimballa, je modifikácia coulombouského člena o nelokálnu interakciu medzi itineratnými a lokalizovanými elektrónmi (v najjednoduchšej forme medzi najbližšími susedmi). Model (2.5) za podmienky V = 0 berie do úvahy obe spomínané nelokálne interakcie. Ako sme spomenuli v prehľade o aktuálnom stave problematiky, nie je nám známe, žeby sa pred nami niekto zaoberal vplyvom interakcie U_{non} na základný stav modelu Falicova-Kimballa. Preto sme previedli exaktnou numerickou diagonalizáciou na malých klástroch (kapitola 3.4) a aproximatívnou metódou (kapitola 3.5) systematické štúdium základného stavu modelu (2.5) pre t' = 0 (aby sme v prvom priblížení vylúčili vplyv inej nelokálnej interakcie), v D = 1 a D = 2 za podmienky $N_f + N_d = L$ (čo je najčastejšie uvažovaná

podmienka pri štúdiu valenčných prechodov a prechodov kov-izolátor).



Obrázok 19: Fázový diagram základného stavu v rovine n_f - u_{non} ($n_f = N_f/L$, $u_{non} = U_{non}/U$) pre U = 8, $N_f + N_d = L$ a D = 2, kde (·) reprezentuje homogénne fázy, (o) segregované štruktúry a (+) štruktúry ktorých reprezentatívne konfigurácie sa nachádzajú vpravo.

Na Obr. 19 je vynesený fázový diagram základného stavu v rovine $u_{non} - n_f$ $(u_{non} = U_{non}/U)$, pre U = 8, t' = 0, $E_f = 0$, $L = 6 \times 6$ a $L = 8 \times 8$ v D = 2(fázový diagram v D = 1 je v limite silnej interakcie analogický k D = 2 - príloha C). Je vidieť, že základná štruktúra fázového diagramu (kde (·) reprezentuje homogénne fázy, (o) segregované štruktúry a (+) štruktúry ktorých reprezentatívne konfigurácie sa nachádzajú v strede Obr. 19), sa mení s mriežkou len veľmi málo. To indikuje, že fázový diagram v termodynamickej limite, nebude výrazne odlišný. V limite silnej coulombovskej interakcie (U = 8) tak pozorujeme, že už prítomnosť nelokálnej coulomboskej interakcie na úrovni $U_{non} \sim 0.015U$ vedie k dramatickým zmenám základného stavu, keď sa homogénne usporiadania menia priamo, alebo cez prechodovú fázu, na segregované usporiadania. Nelokálna interakcia U_{non} teda stabilizuje segregovanú fázu a generuje ďalšie nehomogénne štruktúry ako sú rôzne diagonálne usporiadania (napríklad pre U = 8, $L = 8 \times 8$, $N_f = 16$). Zásadný vplyv U_{non} na základný stav sme pozorovali aj pre stredne silnú a slabú coulombovskú interakciu U. Fázové diagramy pre tieto prípady sú zložitejšie ako pre U = 8 tak v D = 1 ako aj v D = 2. (podrobne sme sa im venovali v prílohe C), aj tu ale platí, že už slabá interakcia U_{non} stabilizuje ako základný stav odlišné konfigurácie ako sú konfigurácie základného stavu konvenčného modelu Falicova-Kimballa.



Obrázok 20: Závislosť energetickej medzery od f elektrónovej obsadenosti pre U = 8, 2, 0.5 a vybrané hodnoty u_{non} . Konfigurácie základného stavu pre parametre v ľavom stĺpci sú totožné so základným stavom konvenčného modelu Falicova-Kimballa, v pravom stĺpci sa konfigurácie základného stavu líšia. Výpočty boli robené pre množinu homogénnych a segregovaných konfigurácií, ktoré boli extrapolované z konfigurácií základného stavu na menších mriežkach.

Keďže interakcia U_{non} zásadne mení konfigurácie základného stavu modelu Falicova-Kimballa, je prirodzené očakávať, že môže mať vplyv aj na prechody kov-izolátor. Na Obr. 20 je vynesená energetická medzera počítaná ako $\Delta = \varepsilon_{L-N_f+1} - \varepsilon_{L-N_f}$ (kde ε sú vlastné hodnoty matice h podľa kapitoly 3.5) ako funkcia n_f . V ľavom stĺpci je znázornený priebeh energetickej medzery pre také hodnoty U_{non} , kde sú konfigurácie základného stavu totožné s konvenčným model Falicova-Kimballa. V pravom stĺpci pre U_{non} také, kde sú konfigurácie základného stavu odlišné od konvenčného modelu Falicova-Kimballa. Obe prípady sú počítané v D = 1, kde je možné extrapoláciou konfigurácií základného stavu z menších mriežok dosiahnuť podstatne väčšie mriežky ako v D = 2. Analýza bola prevedená pre tri hodnoty lokálnej colulomboskej interakcie, ktoré reprezentujú silnú coulombovskú interakciu U = 8, stredne silnú U = 2 a limitu slabej coulombovskej interakcie U=0.5.Konečná energetická medzera sa preU=8nemení s narastajúcou mriežkou ani v jednom z prípadov $u_{non} = 0.005$ a $u_{non} = 0.02$. V tejto oblasti teda nelokálna interakcia neindukuje prechod kov-izolátor. Zaujímavejšie sú oblasti stredne silnej a slabej coulombovskej interakcie. Pre U = 2 konečná energetická medzera pre $u_{non} = 0.1$ potvrdzuje izolátorový charakter. Naopak, výrazný pokles energetickej medzery s rastúcou mriežkou pre $u_{non} = 0.2$ naznačuje, že v tejto oblasti pôjde o kov. Z toho vyplýva, že nelokálna coulombovská interakcia môže indukovať prechod kov-izolátor a to aj v oblasti stredne silnej lokálnej coulombovskej interakcie U, kde sa u konvenčného modelu Falicova-Kimballa kovová fáza vôbec nepozoruje. Z porovnania energetických medzier pre U = 0.5 zase vyplýva, že v limite slabej lokálnej coulombovskej interakcie, narastajúca nelokálna interakcia U_{non} indukuje kovovú fázu pre vyššie hodnoty n_f . Nelokálna interakcia U_{non} tak môže zohrať dôležitú úlohu pri štúdiu prechodov kov-izolátor v reálnych materiáloch. Nelokálne interakcie výrazne



Obrázok 21: Závislosť f elektrónovej obsadenosti na parametri E_f pre U = 0.5 a pre rôzne hodnoty nelokálnych interakcií u_{non} a t' v D = 1.

menia aj valenčné prechody modelu Falicova-Kimballa (Obr. 21). Zapnutie interakcií U_{non} a t' môže viesť k zmene schodovitej štruktúry valenčného prechodu typickej pre konvenčný model ($U_{non} = 0, t' = 0$) na spojitý prechodom ($U_{non} = 0.5, t' = 0$), alebo k prechodom tvoreným sekvenciami nespojitých a spojitých prechodov ($U_{non} = 0, t' = 0.5$). Za podmienky $U_{non} = t'$ a U = 0.5 sa dokonca celočíselný stav $n_f = 1$ mení nespojito na $n_f < 0.5$ a ďalej prebieha spojitý prechod až po $n_f = 0$ (Obr. 21). Pritom

takýto scenár sa experimentálne pozoruje pre zlúčeninu SmS [92], čo potvrdzuje, že vplyv nelokálnych interakcií môže hrať dôležitú úlohu pri popise reálnych materiálov.

4.1.3 Nehomogénne nábojové a spinové usporiadania v zovšeobecnenom modeli Falicova-Kimballa

Výrazným nedostatkom konvenčného modelu Falicova-Kimballa je, že nedokáže popísať magnetické vlastnosti reálnych materiálov. Pritom viacero experimentálnych prác poukazuje na to, že rôzne ďalekodosahové nábojové usporiadania pozorované v silne korelovaných materiáloch, sú často sprevádzané netriviálnymi magnetickými štruktúrami. Snaha popísať tieto magnetické aj nábojové nehomogénne usporiadania jedným modelom nás viedla k štúdiu zovšeobecneného spinového modelu (2.4), ktorý berie do úvahy spinovo závislú interakciu. Nadviazali sme na naše predchádzajúce publikácie venované tomuto modelu [37, 39]. V práci [37] boli predstavené fázové diagramy mo-



Obrázok 22: Zjednodušený fázový diagram základného stavu spinového modelu Falicova-Kimballa s hubbardovskou interakciou U_{dd} pre U = 4 a J = 0.5 a L = 10. Vynesené sú kritické hodnoty U_{dd}^c pod ktorými sú f elektrónové konfigurácie základného stavu identické s konfiguráciami základného stavu pre $U_{dd} = 0$. Nad U_{dd}^c nie sú tieto konfigurácie základným stavom. Bola použitá tzv. vychýlená dvojrozmerná mriežka zobrazená v obrázku pod legendou.

delu v rôznych rovinách $(n_d - n_f, n_d - J,...)$ v D = 1 a niektoré predbežné výsledky v D = 2 na mriežkach do veľkosti $L = 6 \times 6$. Naším cieľom bolo urobiť podrobné štúdium dvojrozmerného prípadu na väčších mriežkach. Keďže zavedenie spinu do modelu Falicova-Kimballa znamená, že opúšťame limitu $U_{dd} \to \infty$, je dôležité preskúmať vplyv konečnej interakcie U_{dd} na základný stav model.



Obrázok 23: Fázový diagram zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa v rovine $N_f - N_d$ počítaný na mriežke $L = 8 \times 8$ pre U = 4 a J = 0.5. Jednotlivé fázy sú znázornené typickými reprezentantmi pod diagramom. Ide o (a) segregované konfigurácie, (b) n-molekulové fázy, (c) axiálne čiarové fázy, (d) rôzne homogénne usporiadania a kombinácie homogénnych usporiadaní s prázdnou/plnou mriežkou, (e) zmiešané (prechodové) fázy.

Na štúdium f elektrónových konfigurácií základného stavu na dvojrozmernej mriežke L = 10 (bola použitá tzv. vychýlená mriežka [4]) sme použili Lanczosovu metódou. Na Obr. 22 sú vynesené kritické hodnoty U_{dd} pre rôzne n_f (za podmienky $n_f + n_d = 1$) pod ktorými sú f elektrónové konfigurácie základného stavu totožné s prípadom $U_{dd} = 0$. Je zrejmé, že v prípade silnej coulombovskej interakcie $U \ge 4$ a J = 0.5 je možné vplyv $U_{dd} < U$ zanedbať a zjednodušiť tak štúdium f elektrónových konfigurácií základného stavu. Systematické štúdium modelu v tejto limite nám umožnilo skonštruovať podrobné fázové diagramy v rovine $N_f - N_d$ pre J = 0.5,



Obrázok 24: Príklad rôznych spinových usporiadaní základného stavu, ktoré prislúchajú rovnakým nábojovým usporiadaniam (prvé obrázky zľava, kde • predstavuje polohu obsadenú *f*-elektrónom a bodka je prázdna poloha) pre parametre zapísané nad konfiguráciami. Symbol \blacktriangle reprezentuje polohu obsadenú *f* elektrónom so spinom hore a symbol \checkmark reprezentuje polohu obsadenú *f* elektrónom so spinom dole.

U = 8 (príloha E) a U = 4 (Obr. 23), kde sme pozorovali, že napriek veľkému množstvu možných nábojových usporiadaní sa ako základný stav formuje len niekoľko typov konfigurácií. Ich typický reprezentanti sú vykreslený pod fázovým diagramom. Pre U = 4zaberajú čiarové usporiadania, ktorých dôležitosť už bola zdôrazňovaná, podstatnú časť fázové diagramu. Sú teda stabilným základným stavom na veľkej oblasti parametrov vrátane podmienok $N_f + N_d = L$ a $N_f + N_d = 2L$, ktoré sú obzvlášť dôležité pri štúdiu valenčných prechodov a prechodov kov-izolátor v reálnych materiálov. To dokazuje, že aj relatívne jednoduchý model obsahujúci len lokálne interakcie dokáže popísať tieto čiarové usporiadania. Aj keď je fázový diagram nábojového usporiadania pomerne jednoduchý, ako základný stav sa realizuje bohatá množina spinových usporiadaní. Je to dôsledok toho, že rovnakému nábojovému usporiadaniu môže zodpovedať viacero spinových usporiadaní ako to ilustrujú vybrané konfigurácie základného stavu na Obr. 24. Zásadný rozdiel v spinovom usporiadaní je možné pozorovať aj pri porovnaní základných stavov prípadov $N_f + N_d = L$ a $N_f + N_d = 2L$ (Obr. 25). Obe podmienky ležia v oblastiach, kde sú nábojovým základným stavom rôzne čiarové usporiadania. Spinové usporiadania sa ale pre tieto podmienky výrazne líšia. V prípade $N_f + N_d = 2L$ je vykompenzovaný nielen celkový magnetický moment, ale antiferomagnetické usporiadanie majú aj oblasti spojite obsadené elektrónmi, napríklad antiferomagnetické čiarové usporiadanie pre U = 4, $n_f = 1/2$. Naopak za podmienky $N_f + N_d = L$ môžu byť tieto oblasti feromagnetické a to aj v prípade, keď je celkový magnetický moment nulový (feromagnetické čiarové usporiadanie pre U = 4, $n_f = 1/2$). Naviac pre koncentrácie blízke jednej nastáva spinová segregácia (napríklad U = 4, $n_f = 5/6$) a v opačnej limite pre n_f blízke nule je základný stav dokonca feromagnetický. Celkový počet elektrónov v systéme teda zásadne mení magnetický základný stav f-elektrónového podsystému a to aj v prípade, keď je nábojové usporiadanie totožné.



Obrázok 25: Spinové usporiadania základného stavu pre U = 4, J = 0.5, $L = 12 \times 12$, rôzne n_f a pre podmienky $n_f + n_d = 1$ a $n_f + n_d = 2$. Symbol \blacktriangle reprezentuje polohu obsadenú f elektrónom so spinom hore a symbol \checkmark reprezentuje polohu obsadenú f elektrónom so spinom dole.

Podrobnejšia diskusia jednotlivých fáz a konfigurácií je uvedená v prílohách D a E, kde je uvedené aj porovnanie nami používanej metódy s metódou redukovaného súboru konfigurácií [36]. Získané výsledky hovoria jednoznačne v prospech aproximatívnej metódy popísanej v časti 3.5.

4.1.4 Symetrický prípad zovšeobecneného modelu Falicova-Kimball s nenulovou interakciou U_{ff}

Zavedením spinovej premennej v časti 4.1.3 sme boli nútení opustiť limitu $U_{dd} \to \infty$ (alebo opačne, opustenie tejto limity znamená nutnosť uvažovať spin). Ďalším logickým krokom smerom k reálnym materiálom je uvažovať v modeli aj konečnú interakciu U_{ff} . Modelu Falicova-Kimballa s konečným U_{ff} , bola pre jeho náročnosť venovaná len malá pozornosť. Pritom analyticky bolo ukázané, že v modeli s konečným U_{ff} v limite silnej coulombovskej interakcie U môže dochádzať k párovaniu f-elektrónov [18]. Práve z týchto dôvodov sme sa rozhodli uvažovať v modeli (2.4) okrem spinovo závislej interakcie J aj konečné U_{ff} . Vyšetrovanie vlastností takéhoto komplexného modelu je extrémne náročné, preto sme sa v prvej fáze štúdia venovali len prípadu $U_{dd} = 0$ pre ktorý sa zachováva časticová-dierová symetria za podmienok $E_f = -0.5U_{ff}$, $E_d = -0.5U_{dd}$ a N = 2L, a to v D = 1 aj D = 2.

Exaktnou numerickou diagonalizáciou na malých klástroch (kapitola 3.4), aproximatívnou metódou(kapitola 3.5) a výpočtami na extrapolovaných mriežkach sa nám podarilo ukázať, že základným stavom modelu v symetrickom prípade môžu byť len dve f elektrónové fázy, tzv. SDW (z ang. Spin Density Wave) fáza a pod kritickými hodnotami parametrov J a U_{ff} fáza CDW (Charge Density Wave). Jednoduché fázové diagramy v D = 2 pre rôzne hodnoty U a grafické znázornenia SDW a CDW fáz sú vykreslené na Obr. 26. Fázové diagramy v D = 1 sú analogické (príloha G). Ako dô-



Obrázok 26: Fázový diagram zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa (2.4) v rovine $J/U - U_{ff}/U$, za podmienok $\mu = U$, $U_{ff} = -2E_f$, $U_{dd} = 0$ (N = 2L) v D = 2. Vpravo sú znázornené fázy SDW a CDW, ktoré sú jediné stabilné vo fázovom diagrame. Šípka tu predstavuje polohu obsadenú f elektrónom s odpovedajúcou spinovou orientaciou a bodka neobsadenú polohu.

sledok interakcií medzi lokalizovaným a itinerantným podsystémom dochádza vo fáze CDW k lokálnemu párovaniu f elektrónov a to aj napriek odpudivej interakcii U_{ff} .

Fáza CDW môže byť pritom stabilná vo všetkých limitách interakcie U a dokonca a aj pre realistický prípad $U_{ff} > U$. Štúdium rozdielu podmriežkových magnetizácií:

$$m_f = \frac{2}{L} \left| \sum_{i \in A} \left(w_{i\uparrow} - w_{i\downarrow} \right) - \sum_{i \in B} \left(w_{i\uparrow} - w_{i\downarrow} \right) \right|, \qquad (4.42)$$

$$m_d = \frac{2}{L} \left| \sum_{i \in A} \left\langle n_{i\uparrow}^d - n_{i\downarrow}^d \right\rangle - \sum_{i \in B} \left\langle n_{i\uparrow}^d - n_{i\downarrow}^d \right\rangle \right|, \qquad (4.43)$$

kde A a B označujú také podmriežky, kde každý sused bodu z podmriežky A je z podmriežky B a vice versa, a rozdielu podmriežkových obsadeností:

$$\nu_f = \frac{2}{L} \left| \sum_{i \in A} \left(w_{i\uparrow} + w_{i\downarrow} \right) - \sum_{i \in B} \left(w_{i\uparrow} + w_{i\downarrow} \right) \right|, \qquad (4.44)$$

$$\nu_d = \frac{2}{L} \left| \sum_{i \in A} \left\langle n_{i\uparrow}^d + n_{i\downarrow}^d \right\rangle - \sum_{i \in B} \left\langle n_{i\uparrow}^d + n_{i\downarrow}^d \right\rangle \right|, \qquad (4.45)$$

ukázalo, že usporiadania CDW a SDW v f elektrónovom podsystéme majú svoj obraz aj v d elektrónovom podsystéme. Na Obr. 27 je vidieť ako v CDW fáze parameter ν_d rastie s narastajúcou interakciou U a asymptoticky sa blíži k hodnote $\nu_d = 2$, ktorá predstavuje stav, kedy je jedna podmriežka plne obsadená a druhá prázdna. Analogická je situácie v SDW fáze. Na potvrdenie týchto záverov sú v Obr. 27 vložené aj priebehy



Obrázok 27: Rozdiel podmriežkovej d elektrónovej obsadenosti v CDW fáze ako funkcia U a rozdiel podmriežkovej d elektrónovej magnetizácie v SDW fáze ako funkcia J v D = 2. Vložené obrázky predstavujú závislosť štruktúrnych faktorov $C^d(\mathbf{Q})$ a $S^d(\mathbf{Q})$ na U a J pre rôzne mriežky.

štruktúrnych faktorov ako funkcií U respektíve J. Štruktúrne faktory definované ako:

$$C^{f}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} \left(w_{j\uparrow} + w_{j\downarrow} \right) \left(w_{k\uparrow} + w_{k\downarrow} \right)$$
(4.46)

$$S^{f}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} \left(w_{j\uparrow} - w_{j\downarrow} \right) \left(w_{k\uparrow} - w_{k\downarrow} \right), \qquad (4.47)$$

$$C^{d}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} \left\langle \left(n_{j\uparrow}^{d} + n_{j\downarrow}^{d} \right) \left(n_{k\uparrow}^{d} + n_{k\downarrow}^{d} \right) \right\rangle, \qquad (4.48)$$

$$S^{d}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j}-\mathbf{R}_{k})} \left\langle \left(n_{j\uparrow}^{d} - n_{j\downarrow}^{d}\right) \left(n_{k\uparrow}^{d} - n_{k\downarrow}^{d}\right) \right\rangle, \qquad (4.49)$$

sú korelačné funkcie, ktoré pre CDW fázu (C^f , C^d) a SDW fázu (S^f , S^d) v bode $\mathbf{Q} = [\pi, \pi]$ vykazujú maximum, ktoré je v limitnom prípade (f elektronové fázy) rovné L. Ich priebeh v závislosti na parametroch U a J, aj lineárne škálovanie potvrdzujú naše



Obrázok 28: Závislosť dvojnásobnej obsadenosti a rozdielu podmriežkových dvojnásobných obsadeností na U v CDW fáze pre D = 2.

závery. To ale znamená, že v CDW fáze dochádza dôsledkom interakcií medzi f a d podsystémom k lokálizácií párov itinerantných elektrónov na jednej z podmriežok, čo potvrdzuje aj priebeh d elektrónovej dvojnásobnej obsadenosti $\mathcal{D} = \frac{1}{L} \sum_{j}^{L} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle$ a podmriežkový rozdiel tejto veličiny $\mathcal{D}_{A-B} = \frac{2}{L} |\sum_{j \in A} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle - \sum_{j \in B} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle |$ (Obr. 28).

Takéto párovanie itinerantných elektrónov v reálnom priestore môže zohrať dôležitú úlohu pri štúdiu reálnych materiálov, predovšetkým nekonvenčných supravodičov. Lenže v doterajšom štúdiu základného stavu sme zanedbávali coulombovskú interakciu hubardového typu medzi itinerantnými elektrónmi a teda vyvstáva otázka, či už malá interakcia U_{dd} nepotlačí párovanie d elektrónov. Exaktnou numerickou diagonalizáciou (kapitola 3.1) na malých jednorozmerných mriežkach ($L \leq 8$) sme si v symetrickom prípade ($E_d = -0.5U_{dd}$) overili, že aj pri zavedení $U_{dd} \neq 0$ sa ako základný stav v f elektrónovom podsystéme realizujú len fázy SDW a CDW. Stabilitu CDW fázy s ohľadom na U_{dd} a U_{ff} sme následne vyšetrovali Lanczosovou metódou (kapitola 3.2) pre rôzne hodnoty U, J = 0.01U a $L \leq 12$. Na Obr. 29 je vynesený fázový diagram



Obrázok 29: Fázový diagram zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa (2.5) v rovine $U_{dd}/U - U_{ff}/U$, v symetrickom prípade pre D = 1 a rôzne veľkosti mriežok.

f elektrónového podsystému, z ktorého je zrejmé, že slabá interakcia U_{dd} (v porovnaní s U) nerozbíja CDW fázu a dokonca v limite silnej interakcie U, môže byť CDW fáza základným stavom aj pre prípad $U \sim U_{dd} \sim U_{ff}$. Aj pre nenulovú interakciu U_{dd} itinerantný podsystém reflektuje základný stav f elektrónového podsystému. Na Obr. 30 je vynesený podmriežkový rozdiel obsadenosti ν_d (4.45) ako funkcia U_{dd} pre rôzne hodnoty parametrov U a U_{ff} . Vertikálne línie, predstavujú kritickú hodnotu U_{dd}^c , pri ktorej dochádza v d elektrónovom podsystéme k rozbitiu CDW usporiadania (pre $U_{dd} > U_{dd}^c$ je $\nu_d = 0$). Tieto kritické hodnoty sú totožné s hodnotami z Obr. 29. Je síce evidentné, že U_{dd} potláča v d elektrónovom podsystéme CDW usporiadanie aj v CDW fáze, ale pre malé hodnoty U_{dd} (v porovnaní s U) je tento efekt zanedbateľný. Lokálne párovanie vodivostných elektrónov v reálnom priestore sa teda objavuje v základnom



Obrázok 30: Rozdiel podmriežkovej d elektrónovej obsadenosti ako funkcia U_{dd} pre rôzne hodnoty U v symetrickom prípade a v D = 1.

stave aj v prípade, keď sa uváži vplyv nenulovej lokálnej odpudivej interakcie medzi d elektrónmi. Tento fakt je dôležitý pre štúdium reálnych materiálov a rovnako ide o podstatný záver vzhľadom na popis d elektrónového podsystému modelu (2.4) v limite $U_{dd} = 0$, ktorá sa často používa na zjednodušenie výpočtov.

4.2 Štúdium termodynamických vlastností

Pri štúdiu termodynamických vlastností sme sa venovali viacerým otvoreným problémom týkajúcich sa modelu Falicova-Kimballa. Jedným z nich je otázka, či tento model dokáže popísať rôzne nábojové a spinové usporiadania pozorované v reálnych materiáloch aj pri nenulových teplotách. Na začiatku nášho štúdia termodynamických vlastností modelu Falicova-Kimballa nás predchádzajúce štúdium základného stavu zovšeobecneného spinového modelu doviedlo k štúdiu teplotnej stability CDW a SDW fázy. Pozornosť sme venovali hlavne prechodu z usporiadanej fázy do neusporiadanej fázy, ktorý je indukovaný teplotou a vplyvu parametrov modelu na teplotu tohto prechodu. Otvorenou otázkou, ktorú sme sa tiež pokúsili zodpovedať, je či tento model dokáže popísať rozbitie nábojovej a spinovej štruktúry pri rôznych teplotách ako je to pozorované pre niektoré reálne materiály. Táto otázka nás doviedla k štúdiu nesymetrického prípadu. Na efektívne výpočty termodynamických vlastností mimo symetrického prípadu sme pre tento model upravili kanonické Monte Carlo. Túto metódu sme následne využili pri štúdiu kovovej fázy tohto modelu, ktorá je dôležitá napríklad pri popise prechodov kov-izolátor, ale len veľmi málo sa vie o termodynamike modelu Falicova-Kimballa v tejto oblasti, pretože je náročná na výpočty. S nesymetrickým prípadom súvisí aj otázka, či model dokáže popísať nehomogénne nábojové usporiadania, ako sú čiarové alebo segregované konfigurácie, aj pri nenulových teplotách, ktorej sme tiež venovali pozornosť. Intenzívne využívanie metódy dynamického stredného poľa, ktorá sa používa predovšetkým v nekonečnej dimenzii, ako aj množstvo numerických výsledkov pre D < 3 vedie k otázke, či je ich naozaj možné aplikovať pri popise reálnych trojrozmerných materiálov. Preto sme podrobne preskúmali symetrický prípad konvenčného modelu Falicova-Kimballa v D = 3 a porovnali sme priebeh viacerých termodynamických veličín počítaných v rozdielnych dimenziách. Sústredili sme sa na fázové prechody, pretože model Falicova-Kimballa je jeden z modelov, ktorý vykazuje v závislosti na veľkosti parametrov, fázový prechod prvého aj druhého druhu a na hustotu stavov, ktorá umožňuje klasifikovať systém ako kov alebo izolátor.

4.2.1 Termodynamika zovšeobecneného modelu Falicova-Kimballa

Otázka či CDW a SDW fázy, ktoré sú základným stavom modelu (2.4) v symetrickom prípade, pretrvajú aj pri nenulových teplotách nás motivovala k štúdiu termodynamických veličín tohto modelu. Pri použití grand-kanonického súboru sme sa obmedzili na symetrický prípad $\mu = U$, $U_{ff} = -2E_f$, $U_{dd} = 0$, ktorý výrazne zjednodušuje výpočty (chemický potenciál je fixovaný) a umožňuje využiť klasické grand-kanonické Monte Carlo (kapitola 3.7). Typické priebehy tepelnej kapacity (3.28) v CDW aj SDW fáze pre U = 2 a D = 2 sú na Obr. 31. Obe vykazujú široké vysokoteplotné maximum Schottkyho typu a ostré nízkoteplotné maximum. Teplotné závislosti štruktúrnych faktorov (Obr. 31) indikujú, že pôvodom ostrých nízkoteplotných maxím je rozbitie CDW (SDW) fázy v f aj d elektrónovom podsystéme. Na potvrdenie tejto indície sme



Obrázok 31: Typický priebeh tepelnej kapacity ako funkcie teploty v D = 2 v oblastiach, kde sú základnym stavom fázy CDW a SDW (Obr. 26). Vložené obrázky predstavujú priebeh štruktúrnych faktorov pre f a d elektrónový podsystém $Q = [\pi, \pi]$.

previedli štúdium Binderových kumulantov:

$$B_{CDW}^{f} = 1 - \frac{\left\langle \nu_{f}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle \nu_{f}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{f} = 1 - \frac{\left\langle m_{f}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{f}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{CDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle \nu_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle \nu_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}^{4} \right\rangle}{3 \left\langle m_{d}^{2} \right\rangle^{2}}, \quad B_{SDW}^{d} = 1 - \frac{\left\langle m_{d}$$

pre rôzne veľkosti mriežok. Poloha ich priesečníku koinciduje s teplotou nízkoteplotné-



Obrázok 32: Detail Binderových kumulantov (4.50) ako funkcií teploty pre rôzne L v oblasti ich priesečníka, pre hodnoty parametrov $U = 2, U_{ff} = 1, J = 1$ a $U = 2, U_{ff} = 4, J = 2$.

ho maxima, čo možno považovať za dôkaz, že exotická CDW fáza (respektíve SDW fáza v druhom prípade) pretrváva až do tejto kritickej teploty τ_c a to v f aj d elektrónovom podsystéme. Pri teplote τ_c teda dochádza k fázovému prechodu z usporiadanej fázy



Obrázok 33: Monotónny priebeh Binderových kumulantov (4.50) na teplote pre rôzne L a hodnoty parametrov $U = 2, U_{ff} = 1, J = 1$ a $U = 2, U_{ff} = 4, J = 2$.

do neusporiadanej fázy. Na základe monotónneho priebehu Binderových kumulantov (Obr. 33) a škálovania maxím tepelnej kapacity (príloha F), možno dôjsť k záveru, že pre parametre vynesené na Obr. 31 ide o spojitý fázový prechod.



Obrázok 34: Závislosť kritickej teploty fázového prechodu z usporiadanej do neusporiadanej fázy na parametri J v CDW a SDW fáze.

Dôležitou otázkou je aj to, ako vplývajú na tepelnú stabilitu CDW a SDW fázy parametre modelu. Z kritických teplôt odhadnutých z maxím tepelnej kapacity a priesečníkov Binderových kumulantov, sme zostrojili závislosť kritickej teploty od spinovej interakcie J pre hodnoty U a U_{ff} , ktoré zodpovedajú CDW a SDW fáze (Obr. 34). V CDW fáze klesá kritická teplota s narastajúcim J monotónne k nule, čo je dôsledok toho, že J potláča CDW usporiadanie. Zložitejší priebeh má kritická teplota v SDW fáze. Pre J = 0 je základný stav degenerovaný, kde sa môže realizovať 2^L spinových konfigurácií a teda nie je možné pozorovať prechod z usporiadanej SDW fázy do neusporiadanej fázy. S narastajúcou hodnotou J rastie aj kritická teplota, ktorá dosahuje svoje maximum pre $J \sim U$. Kvalitatívne priebeh τ_c v SDW fáze ako funkcia J zodpovedá priebehu kritickej teploty ako funkcie U pre konvenčný bezspinový model Falicova-Kimballa [93]. Kritické teploty spinového modelu pre U = 2 sú ale približne dvakrát vyššie. Spinová interakcia má teda zásadný vplyv na prechody z usporiadanej do neusporiadanej fázy.

Symetrický prípad neumožňuje zodpovedať otázku ako dochádza k rozbitiu spinového a nábojového usporiadania v tomto modeli vo všeobecnosti. Rozbitie nábojového usporiadania vo fáze CDW a spinového v SDW zároveň znamená aj rozbitie spinového, respektíve nábojového usporiadania v týchto fázach. Na preskúmanie tejto otázky bolo preto potrebné opustiť symetrický prípad. Sústredili sme sa na vplyv teploty na usporiadania z Obr. 35, ktoré sú základným stavom modelu za podmienok uvedených v popise obrázkov. Je zrejmé, že pri týchto fázach rozrušenie spinového usporiadania



Obrázok 35: (a) Základný stav modelu (2.5) pre parametre: N = 2L, U = 2, J = 1, $U_{ff} = 4$, $E_f = 0$, $U_{dd} = 0$ (b) Základný stav modelu (2.5) pre parametre: N = 3L/2, U = 4, J = 0.2U, $U_{ff} = 8$, $E_f = -2$, $U_{dd} = 0$

nemusí nutne znamenať aj rozrušenie nábojového usporiadania a naopak. Pri zvolených parametroch sme štúdiom tepelnej kapacity a priebehu štruktúrnych faktorov (Obr. 36) vo fáze (a) pozorovali simultánne rozbitie nábojového a spinového usporiadania. Naopak pre fázu (b) výsledky naznačujú, že na rozbitie spinového usporiadania postačuje teplota o niekoľko rádov nižšia ako je potrebná na rozbitie nábojového usporiadania. Vzhľadom na veľkosť dostupných mriežok sa nám nepodarilo vylúčiť ani možnosť, že spinové usporiadanie vo fáze (b) je stabilné len v základnom stave. Model teda popisuje oba scenáre, tak rozbitie nábojovej a spinovej štruktúry pri rovnakej ako aj rôznej teplote a umožňuje podrobné štúdium stability jednotlivých fáz. Na potvrdenie tohto záveru je však potrebné štúdium na podstatne väčších mriežkach, čo



Obrázok 36: Priebeh tepelnej kapacity ako funkcie teploty v oblastiach kde sú základným stavom fázy (a) a (b). Vložené obrázky predstavujú priebeh štruktúrnych faktorov pre Q v ktorých vykazujú tieto faktory maximá v základných stavoch (a) a (b). Boli použité tzv. vychýlené mriežky [4].

grankanonické Monte Carlo v nesymetrickom prípade neumožňuje. Aj preto sme rozpracovali efektívne vzorkovanie opísané v kapitole 3.8, ktoré umožňuje použiť na popis modelu Falicova-Kimballa v nesymetrickom prípade kanonické Monte-Carlo, čo bude diskutované v nasledujúcich kapitolách.

4.2.2 Kanonické Monte-Carlo a konvenčný model Falicova-Kimballa

Kanonické Monte-Carlo predstavené v kapitole 3.8, nám malo umožniť efektívne študovať model Falicova-Kimballa pri zadanom počte častíc aj mimo symetrického prípadu. Pokiaľ vieme tak ide o prvé použitie kanonického Monte-Carla na model Falicova-Kimballa, preto bolo v prvom rade nutné otestovať túto metódu pre prípady, ktoré je možné spoľahlivo študovať aj inými metódami. Na Obr. 37 je teplotný priebeh tepelnej kapacity konvenčného modelu Falicova-Kimballa pre U = 2, $E_f = 0$ a D = 1, počítaný rôznymi metódami. Na Obr. 37(a) sú výsledky získané grand-kanonickým Monte Carlom pri podmienke $\mu = U/2$, kým Obr. 37(b-c) prezentujú výsledky získané kanonickým Monte Carlom za podmienky $N_f + N_d = L$ (kde boli použité všetky tri typy vzorkovania opísané v kapitole 3.8) a $N_f = N_d = L/2$ (kde bol použitý len druhý a tretí typ). Je očividné, že pre $\tau > 0.2$ konverguje grand-kanonické Monte Carlo k termodynamickej limite rýchlejšie ako kanonické Monte Carlo. V tejto oblasti teplôt sú výsledky získané grand-kanonickým Monte Carlo nezávislé od použitej mriežky už pre $L \geq 20$, kým v prípade kanonického Monte-Carla je na splnenie tejto podmienky



Obrázok 37: Tepelná kapacita konvenčného modelu Falicova-Kimballa pri konštantnom objeme a konštantnom počte častíc pre U = 2, $E_f = 0$ v D = 1. Výsledky boli získané (a) grand-kanonickým Monte Carlom v symetrickom prípade ($\mu = U/2$), (b) kanonickým Monte Carlom za podmienky $N_f + N_d = L$, (c) kanonickým Monte Carlom za podmienky $N_f = N_d = L/2$ na rôznych mriežkach. Na obrázku (d) je pre porovnanie vynesená tepelná kapacita počítaná všetkými predchádzajúcimi metódami na mriežke L = 100. Oblasť kde sú rozdiely najvýraznejšie je vynesená vo vloženom obrázku.

potrebné použiť dvakrát tak veľké mriežky. V blízkosti teplôt, pre ktoré má priebeh tepelnej kapacity ostré nízko-teplotné maximum, je situácia zložitejšia. Pri použití grand-kanonického Monte Carla toto maximum klesá s rastúcou mriežkou, ale rastie s mriežkou v obidvoch prípadoch, kde sme použili kanonické Monte Carlo. Vo všetkých troch prípadoch konverguje maximum k rovnakej hodnote. To okrem iného indikuje, že toto maximum pretrvá aj v termodynamickej limite. V tejto oblasti grand-kanonické Monte Carlo a kanonické Monte Carlo pre prípad $N_f + N_d = L$ konvergujú k termodynamickej limite s rastúcou mriežkou približne rovnako rýchlo. Kanonické Monte Carlo pre $N_f = N_d = L/2$ konverguje pomalšie. Na Obr. 37(d) je vynesená tepelná kapacita pre L = 100 počítaná pomocou predchádzajúcich troch metód. V takto získaných tepelných kapacitách sú len malé rozdiely, čo indikuje, že všetky tri metódy na dostatočne veľkých mriežkach k sebe konvergujú. Výrazný rozdiel je ale vo veľkosti strednej kvadratickej odchýlky pre $\tau < 0, 1$. Chyby pri použití grand-kanonického Monte Carla sú v tejto oblasti pri rovnakom počte Monte Carlo krokov (približne 10^4L) a rovnakom počte meraní (10) výrazne menšie ako pri použití kanonického Monte Carla. Oblasť, kde sú rozdiely najväčšie je zobrazená vo vloženom obrázku v Obr. 37(d). Grand-kanonické Monte Carlo je preto vhodnejšie na štúdium modelu Falicova-Kimballa v symetrickom prípade ako kanonické Monte-Carlo. Rýchlejšie konverguje k termodynamickej limite pri vysokých teplotách a vykazuje menšie odchýlky pri nízkych teplotách. Napriek tejto skutočnosti sme ukázali, že kanonické Monte-Carlo konverguje uspokojivo a obe varianty kanonického Monte-Carla dokážu reprodukovať výsledky získané grand-kanonickým Monte-Carlom v symetrickom prípade. Naviac má kanonické Monte-Carlo v porovnaní s grand-kanonickým Monte-Carlom jednú veľkú výhodu, nie je pri jeho použití potrebné stanovovať chemický potenciál. To má obrovský význam mimo symetrického prípadu, kde je pri fixovanom počte častíc chemický potenciál teplotne závislý.

Mimo symetrického prípadu a mimo podmienky $N_f + N_d = L$ existuje len málo prác venovaných termodynamike konvenčného modelu Falicova-Kimballa. Len nedáv-



Obrázok 38: . Tepelná kapacita konvenčného modelu Falicova-Kimballa v oblasti nízkych teplôt za podmienok U = 2, $E_f = 0$, $L = 12 \times 12$, $N_f = 25$, $N_d = 78$ a $N_d = 87$ v D = 2. Vložený obrázok predstavuje priebeh parameter usporiadania f elektrónového podsystému δ (4.51).

no predstavil Minh-Tien Tran metódu nehomogénneho dynamického stredného poľa

[94], použiteľnú aj pri štúdiu nehomogénnych usporiadaní v konečných dimenziách. V rovnakej práci poukázal Minh-Tien Tran na to, že model Falicova-Kimballa na konečnej mriežke môže v nesymetrickom prípade s klesajúcou teplotou prechádzať až dvomi zmenami usporiadania. Aby sme overili, že kanonické Monte Carlo si poradí s tak komplexným teplotným chovaním a zároveň aby sme overili závery získané metódou nehomogénneho stredného poľa, pokúsili sme sa zreprodukovať tieto výsledky. Pre naše štúdium sme použili parametre blízke tým z práce [94]: $L = 12 \times 12 N_f = 25$ a $N_d = 78$ alebo $N_d = 87$. Na rozdiel od práce [94] sme previedli štúdium tepelnej kapacity C (3.35). Tepelná kapacita na Obr. 38 vykazuje dve nízkoteplotné maximá pre oba prípady $N_d = 78$ aj $N_d = 87$. Zároveň sa nábojový parameter usporiadania f



Obrázok 39: Priemerná f elektrónová konfigurácia pre teplotu o málo vyššiu ako je teplota druhých maxím, pre teplotu ležiacu medzi polohou maxím a nakoniec pre teplotu o málo nižšiu ako je teplota oboch nízkoteplotných maxím.

elektrónového podsystému

$$\delta = max\left\{\left\langle w^f\right\rangle\right\} - min\left\{\left\langle w^f\right\rangle\right\} \tag{4.51}$$

nemení s klesajúcou teplotou z nuly priamo na hodnotu jedna, ale medzi teplotami, ktoré zodpovedajú nízkoteplotným maximám v C, sa v ňom objavuje plató. To naznačuje, že neusporiadaná fáza sa s klesajúcou teplotou nemení priamo na fázu, ktorá zodpovedá základnému stavu, ale prechádza najprv cez iné usporiadanie. Tento záver potvrdzuje aj Obr. 39, kde je vynesená stredná f elektrónová obsadenosť pre jednotlivé uzly mriežky (čo budeme ďalej označovať ako priemerná f elektrónová konfigurácia) pre rôzne teploty. Prvá teplota $\tau = 0.06$ predstavuje prípad nad teplotou maxím tepelnej kapacity, kde priemerná f elektrónová konfigurácia poukazuje na homogénnu (neusporiadanú) fázu. Pri teplote $\tau = 0.024$, teda v oblasti medzi maximami je stabilná šachovnicová fáza a nakoniec pod teplotou druhých maxím sa objavuje fáza, ktorá zodpovedá usporiadaniu v základnom stave. Rovnaký priebeh popísal aj Minh-Tien Tran, ktorý označuje posledné fázy ako NCC (z anglického nonlattice center cluster) pre $N_f = 78$ a OCC (occupied center cluster) pre $N_f = 87$ a obe metódy tak vedú na konečnej mriežke k rovnakým výsledkom.

4.2.3 Termodynamika modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze

Základnému stavu konvenčného modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienky $N_f + N_d = L$, ktorá je dôležitá pri popise prechodov kov-izolátor, bola venovaná veľká pozornosť [26, 27]. Podstatne menej výsledkov je známych o termodynamických vlastnostiach modelu Falicova-Kimballa v tejto oblasti. Dôvodom je, že leží ďaleko od symetrického prípadu (limita slabej coulombovskej interakcie a n_f blízke 0 repektíve 1), kde je štúdium obzvlášť náročne. My sme na podrobné štúdium kovovej fázy v D = 1 a D = 2, použili kanonické Monte Carlo. Držali sme sa pritom oblasti parametrov, ktorá podľa prác [26, 27] zodpovedá základnému stavu, kde sa objavuje separácia f elektrónových fáz a ktorá vykazuje kovový charakter. V D = 1 sme nadviazali na predchádzajúce výsledky [95], kde bolo prevedené štúdium tepelnej kapacity na malých mriežkach pomocou metódy exaktnej numerickej diagonalizácie na malých klástroch (kapitola 3.4). Na Obr. 40 je vynesená tepelná kapacita počítaná pre rovnaké parametre ako v práci [95] ($U = 0.6, E_f = -1.44$), ktorá zároveň predstavuje typický priebeh tejto veličiny v kovovej fáze pre D = 1. Tepelná kapacita vykazuje dve maximá, široké vysokoteplotné maximum, ktoré je Schottky typu a ostré nízkoteplotné maximum blízko teploty $\tau = 0.0035$. Toto nízkoteplotné maximum nebolo v predchádzajúcej práci [95] pozorované, lebo použitou metódou nebolo možné dosiahnuť dostatočne veľké mriežky. Naša analýza ukázala, že efekty mriežky v malom systéme (L < 50) znemožňujú identifikovať toto nízkoteplotné maximum. Naopak, pozorovali



Obrázok 40: Tepelná kapacita konvenčného modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok U = 0.6, $E_f = -1.44$ a $N_f + N_d = L$ v D = 1. Vložený obrázok predstavuje detail nízkoteplotného maxima.



Obrázok 41: Priebeh n_f na teplote pre konvenčný modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok U = 0.6, $E_f = -1.44$ a $N_f + N_d = L$ v D = 1. Vložený obrázok predstavuje detail oblasti nízkych teplôt.

sme, že pri použití mriežok veľkosti $L \ge 80$ sa už poloha ani veľkosť nízkoteplotného maxima výrazne nemení. Dá sa preto predpokladať, že toto maximum pretrvá aj v termodynamickej limite. Podstatu nízkoteplotného maxima je možné určiť z teplotného priebehu priemernej f elektrónovej obsadenosti $n_f = N_f/L$ (Obr. 41). Na prvý pohľad rastie n_f monotónne z hodnoty $n_f = 1/2$, ktorá by zodpovedala $\tau \to \infty$ až po hodnotu $n_f = 7/8$, ktorá zodpovedá základnému stavu. Detail nízkoteplotnej oblasti však odhaľuje, že pre teplotu rovnú teplote nízkoteplotného maxima v C sa aj
v n_f objavuje maximum. Pre $\tau < 0.0035$ potom n_f nadobúda hodnotu 7/8, ktorá sa



Obrázok 42: Susceptibilita (4.52) konvenčného modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok U = 0.6, $E_f = -1.44$ a $N_f + N_d = L$ v D = 1. Vložený obrázok predstavuje detail nízkoteplotného maxima.

viac s klesajúcou teplotou nemení. Stredná hodnota počtu f elektrónov sa teda pre $\tau < 0.0035$ zachováva, čo naznačuje, že teplota už nie je dostatočná na to aby dochádzalo k excitáciam, ktoré by znamenali výmenu elektrónov medzi f a d podsystémom. Túto domnienku potvrdzuje priebeh nábojovej susceptibility (Obr. 42) definovanej na základe fluktuácií N_f ako:

$$\chi = \frac{\beta^2}{L} \left(\left\langle N_f^2 \right\rangle - \left\langle N_f \right\rangle^2 \right). \tag{4.52}$$

Poloha maxima χ je totožná s polohami maxím v teplotnom priebehu C a n_f . Prudký pokles χ pod teplotou maxima až na nulové hodnoty, ktorý je viditeľný najmä z detailného obrázku pri nízkych teplotách, znamená, že vymizli fluktuácie, ktoré menili n_f . Teda, že pod teplotou $\tau \sim 0.0035$ je už pohyb elektrónov obmedzený len na podsystém v ktorom sa nachádzajú. Previedli sme aj štúdium Sommerfeldovho koeficientu $\gamma = C/\tau$, ktorý je pri teplotách blízkych nule priamo úmerný efektívnej hmotnosti elektrónov. Jeho prudký nárast so znižujúcou sa teplotou (Obr. 43) preto znamená výrazné zvýšenie efektívnej hmotnosti elektrónov. Naviac pri nízkych teplotách, kde sme schopný γ spoľahlivo určiť ($\tau \geq 0.003$) nevykazuje Sommerfeldov koeficient saturáciu. Takýto priebeh γ indikuje chovanie ne-Fermiho kvapaliny, čo sa v prípade interagujúcich elektrónov v D = 1 aj očakáva.



Obrázok 43: Priebeh koeficientu $\gamma = C/\tau$ pri nízkych teplotách pre konvenčný model Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok U = 0.6, $E_f = -1.44$ a $N_f + N_d = L$ v D = 1.



Obrázok 44: Tepelná kapacita konvenčného modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok $U = 2.0, E_f = -1.9$ a $N_f + N_d = L$ v D = 2. Vložený obrázok predstavuje detail oblasti, kde sa pri menších mriežkach objavuje nízkoteplotné maximum (L_x je rozmer hrany mriežky, $L = L_x \times L_x$).

V dvojrozmernom prípade sme pozorovali výrazne odlišné chovanie niektorých termodynamických veličín oproti D = 1. Na Obr. 44 je vynesený typický priebeh tepelnej kapacity v kovovej fáze v D = 2. Na menších mriežkach ($L < 20 \times 20$) vykazuje C, podobne ako C v D = 1, vysokoteplotné maximum Schotkyho typu a nízkoteplotné maximum. Nízkoteplotné maximum v D = 2 sa, na rozdiel od maxima v D = 1, vytráca s rastúcou mriežkou. Predpokladáme, že toto maximum v termodynamickej limite úplne vymizne. Absencia nízkoteplotného maxima tak indikuje, že v kovovej fá-



Obrázok 45: Priebeh n_f na teplote pre konvenčná modelu Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok $U = 2.0, E_f = -1.9$ a $N_f + N_d = L$ v D = 2. Vložený obrázok predstavuje detail oblasti nízkych teplôt (L_x je rozmer hrany mriežky, $L = L_x \times L_x$).



Obrázok 46: Priebeh koeficientu $\gamma = C/\tau$ pri nízkych teplotách pre konvenčný model Falicova-Kimballa v kovovej fáze za podmienok $U = 2.0, E_f = -1.9$ a $N_f + N_d = L$ v D = 2 (L_x je rozmer hrany mriežky, $L = L_x \times L_x$)

ze nie je možné pozorovať prechod z usporiadanej fázy do neusporiadanej pri konečnej teplote. Podobne absentuje maximum aj v teplotnom priebehu n_f (Obr. 45). Detail naviac ukazuje, že jednotlivé mriežky konvergujú k mierne odlišným n_f , čo je spôsobené tým, že pri celočíselnom elektrónovom obsadení mriežky nie je možné dosiahnuť všetky pomery obsadenia. Tento rozdiel je pravdepodobne zodpovedný aj za výrazné efekty mriežky pri nízkych teplotách pozorované v priebehu tepelnej kapacity. Aj v D = 2 sme pozorovali výrazný nárast Sommerfeldovho koeficientu (Obr. 46) s klesajúcou teplot a

teda nepriamo aj nárast efektívne hmotnosti elektrónov. Je ťažké urobiť kvantitatívne porovnanie koeficientu γ v dvojrozmernom prípade s γ v jednorozmernom prípade, pretože v D = 2 sme na prístupných mriežkach schopný určiť γ spoľahlivo jen pre teploty, ktoré sú približne tri krát vyššie ako odpovedajúca minimálna teplota v D = 1. Na základe kvalitatívneho porovnanie, je možné predpokladať, že rovnako ako v D = 1 tak aj v D = 2 vykazuje model Falicova-Kimballa v kovovej fáze chovanie ne-Fermiho kavapaliny.

4.2.4 Fázové prechody v neutrálnom prípade konvenčného modelu Falicova-Kimballa

Ako sme uviedli v prehľade o súčasnom stave problematiky, práce Lemańskeho a Freericksa [20] ohľadom základného stavu konvenčného modelu Falicova-Kimballa (2.3) v neutrálnom prípade ($n_f = n_d$) predstavujú dôležitý medzník v štúdiu nehomogénnych fáz v silne korelovaných systémoch. Autori ukázali, že fázový diagram základného stavu neutrálneho prípadu v rovine $n_f - U$ pozostáva z množstva nehomogénnych fáz, vrátane rôznych segregovaných a čiarových štruktúr. Segregované fázy, axiálne čiarové štruktúry a rôzne diagonálne štruktúry, pritom tvoria najväčšie oblasti stability, ako je vidieť na zjednodušenom fázovom diagrame (Obr. 3). Príklady základných stavov na mriežke $L = 16 \times 16$, ktoré patria podľa diagramu Obr. 3 do spomínaných oblastí sú uvedené na Obr. 47 a boli získané simulovaným žíhaním.



Obrázok 47: Reprezentatívne f elektrónové konfigurácie, ktoré sú základným stavom modelu na mriežke $L = 16 \times 16$ a pre parametre uvedené nad obrázkami. Podľa fázového diagramu Obr. 3 patria tieto konfigurácie do oblasti: (a) segregovaných fáz, (b) čiarových axiálnych štruktúr, (c) rôznych diagonálnych štruktúr.

Pomocou kanonického Monte Carla sme sa pokúsili zodpovedať stále aktuálnu otázku, či sú tieto fázy stabilné aj pri nenulových teplotách. Na základe štúdia tepelnej kapacity (3.35), parametra usporiadania (4.51) a priemerných f elektrónových usporiadaní sme došli k záveru, že k teplotou indukovanému prechodu z fázy, ktorá zodpovedá usporiadaniu základného stavu, do neusporiadanej fázy, dochádza priamo, alebo nepriamo cez inú prechodovú fázu. Príkladom priameho prechodu je vývoj segregovanej fázy, ktorá je základným stavom modelu za podmienok $n_f = n_d = 1/4$ a U = 8(Obr. 47a). Pre tieto parametre je na Obr. 48 vynesená závislosť tepelnej kapacity od teploty pre rôzne veľkosti mriežky. Ako naznačuje vložený priebeh parametra usporiadania, nízkoteplotné maximum, ktoré rastie s mriežkou, je spojené s prechodom z usporiadanej do neusporiadanej fázy. Priemerná f elektrónová konfigurácia pre teplo-



Obrázok 48: Priebeh tepelnej kapacity v oblasti parametrov kde je základný stav segregovaný (Obr. 47a): $n_f = n_d = 0.25$ a U = 8, vo vloženom obrázku je vynesený parameter usporiadania (4.51) ako funkcia teploty a priemerná f elektrónová konfigurácia pre teplotu $\tau = 0.026$.

tu nižšiu ako je poloha maxima tepelnej kapacity (v Obr. 48 pre $\tau = 0.026$) potvrdzuje, že v tejto oblasti je systém v segregovanej fáze, kým pre teploty nad teplotou maxima bola priemerná f elektrónová konfigurácia homogénna. Segregovaná fáza sa teda mení na neusporiadanú fázu priamo, naviac ako je možné vidieť z priebehu distribúcie pravdepodobnosti energie P(E), ide o spojitý prechod (Obr. 49). Výrazne odlišná je situácia pre parametre $n_f = n_d = 7/16$ a U = 4, kde sa ako základný stav formuje



Obrázok 49: Distribúcia pravdepodobnosti energie pre $n_f = n_d = 0.25$, U = 8 a pre teploty blízke polohe maxima tepelnej kapacity Obr. 48. Jednoduchá jednomaximová štruktúra poukazuje na spojitý fázový prechod.



Obrázok 50: Priebeh tepelnej kapacity v oblasti parametrov kde je základným stavom štruktúra Obr. 47c: $n_f = n_d = 0.4375$ a U = 4. Vľavo vložený obrázok predstavuje detail prostredného maxima, vpravo je teplotný priebeh parametra $n_f^{A-B} = 2\sqrt{S_q[\pi,\pi]}$, ktorý v šachovnicovej fáze predstavuje rozdiel f elektrónovej obsadenosti podmriežok A a B.

štruktúra Obr. 47c. Tepelná kapacita (Obr. 50) vykazuje tri maximá pri rozdielnych teplotách. Široké vysokoteplotné maximum je evidentne Schotkyho typu. Podstatu dvoch nískoteplotných maxím je možné odhaliť z teplotného priebehu priemerných f elektrónových konfigurácií (Obr. 51). Pri teplote nad teplotou oboch nízkoteplotných maxím je systém homogénny. Pre teplotu $\tau = 0.038$, ktorá leží medzi teplotami nízkoteplotných maxím má priemerná f elektrónová konfigurácia šachovnicové usporiadanie.



Obrázok 51: Priemerná f elektrónová konfigurácia pre parametre $n_f = n_d = 7/16$, U = 4, $L = 16 \times 16$ a teploty, ktoré spadajú do troch oblastí: $\tau = 0.092$ - homogénna fáza, $\tau = 0.038$ - šachovnicová fáza, $\tau = 0.010$ - fáza ktorá zodpovedá usporiadaniu základného stavu (Obr. 47c).



Obrázok 52: Distribúcia pravdepodobnosti energie pre $n_f = n_d = 7/16$, U = 4 a pre teploty blízke polohe nízkoteplotných maxím tepelnej kapacity Obr. 50. (a) Dvojmaximová štruktúra P(E) v oblasti $\tau \sim 0.0175$ poukazuje na nespojitý fázový prechod, naopak (b) jednoduchá jednomaximová štruktúra v oblasti $\tau \sim 0.076$ poukazuje na spojitú zmenu fázy.

Poukazuje to na to, že stredné maximum je spojené s prechodom z neusporiadanej do šachovnicovej fázy. To potvrdzuje aj priebeh parametra $n_f^{A-B} = 2\sqrt{S_q[\pi,\pi]}$, ktorý v šachovnicovej fáze predstavuje rozdiel f elektrónovej obsadenosti podmriežok A a B. Tento parameter dosahuje svoje maximum pri teplotách, ktoré ležia medzi polohami nízkoteplotných maxím tepelnej kapacity. Pre nižšie teploty n_f^{A-B} prudko klesá, šachovnicová fáza sa teda mení na iné usporiadanie. Druhé nízkoteplotné maximum súvisí s prechodom zo šachovnicovej fázy do fázy ktorá zodpovedá základnému stavu, ako je to zrejmé aj z priemernej f elektrónovej obsadenosti pre teplotu o málo nižšiu ako je poloha tohto maxima. Dvojmaximová štruktúra P(E) pre teploty na okolí maxima v C (Obr. 52a), ktoré súvisí s touto zmenou, jasne ukazuje, že ide o nespojitý fázový prechod, kým prechod so šachovnicovej fázy do neusporiadanej fázy je podľa priebehu P(E) spojitý (Obr. 52b). Je zaujímavé, že tak jednoduchý model akým je konvenčný model Falicova-Kimballa v neutrálnom prípade dokáže popísať taký netriviálny a rôznorodý priebeh nábojového usporiadania na teplote.

Problematikou tepelnej stability rôznych nehomogénnych fáz (vrátane axiálnych čiarových fáz) v neutrálnom prípade sa naďalej zaoberáme, podrobnejšie výsledky preto budú predmetom publikácie, ktorá sa zatiaľ len pripravuje.

4.2.5 Fázové prechody v trojrozmernom modeli Falicova-Kimballa

K štúdiu vplyvu dimenzie na vlastnosti konvenčného modelu Falicova-Kimballa nás privviedli predovšetkým teoretické práce venované tomuto modelu v posledných desaťročiach, kde sa na štúdium jeho vlastností využívala metóda dynamického stredného poľa (DMFT). Táto metóda vzišla z potreby praktickej analytickej metódy použiteľnej pre silne korelované systémy, kde jednoduchšie metódy stredného poľa (ako napríklad metóda Hartreeho-Focka) nie sú dobrou aproximáciou a stala sa jednou z najčastejšie používaných metód pri ich popise. DMFT stojí na dvoch dôležitých pilieroch. Prvým je použitie nekonečnej dimenzie [96], respektíve mriežky s nekonečným koordinačným číslom (každý mriežkový bod má nekonečne veľa susedov). Správne škálovanie parametrov nenarúša v nekonečnej dimenzii súperenie kinetickej energie a coulombovskej interakcie a teda zachováva korelácie. Zároveň použitie nekonečnej dimenzie výrazne zjednodušuje počítanie termodynamických veličín. Druhým pilierom je fakt, že matematicky je možné v nekonečnej dimenzii modely pre silne korelované systémy previesť na modely homogénneho prostredia s prímesou, ako je AIM (z anglického Anderson Impurity Model) [97]. Tieto modely sa riešia podstatne jednoduchšie ako napríklad Hubbardov model a zároveň je do nich možné pridať špecifikáciu konkrétneho materiálu a teda použiť DMFT na popis reálnych materiálov. Dôležitým faktom je, že pre model Falicova-Kimballa v nekonečnej dimezii je DMFT exaktnou metódou. Naviac sa všeobecne predpokladá, že výsledky získané v nekonečnej dimenzii sú blízke výsledkom získaným pri použití trojrozmerných mriežok. Tento predpoklad sme sa rozhodli konfrontovať s reálnymi výsledkami a zároveň podrobnejšie preštudovať termodynamiku modelu Falicova-Kimballa v D = 3. Naše štúdium sme obmedzili na symetrický prípad ($\mu = U/2, E_f = 0$), kde nie je nutné počítať chemický potenciál a zároveň

existuje v literatúre pre neho množstvo spoľahlivých výsledkov nielen v $D = \infty$ ale aj pre D = 2 a D = 1. Ako už bolo spomínané základným stavom konvenčného modelu Falicova-Kimballa v symetrickom prípade pre U > 0 je v každej dimenzii šachovnicové usporiadanie [98]. Toto usporiadanie pritom pretrváva aj pri nenulových teplotách ako ukázali práce v D = 2 a $D = \infty$ [31, 18]. K podobnému záveru sme dospeli aj pri štúdiu rôznych termodynamických veličín v D = 3. Na Obr. 53a je typická ukážka tepelnej kapacity $C_{V,N}$ (3.29) ako funkcie teploty v D = 3 pre U = 2. V oblasti kde $C_{V,N}$ vykazuje ostré nízkoteplotné maximu, ktoré rastie s mriežkou, sa štruktúrny faktor

$$S_q(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2L} \sum_{j,k} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \left(w_j w_k \right), \qquad (4.53)$$

 $(Q = [\pi, \pi])$ mení z hodnoty 1 na ~ 0. To indikuje, že nízkoteplotné maximum je spojené z rozbitím šachovnicovej štruktúry a že je možné jeho polohu použiť na odhad kritickej teploty τ_c fázového prechodu z usporiadanej do neusporiadanej fázy. Kritickú



Obrázok 53: (a) Ukážka typického priebehu tepelnej kapacity konvenčného modelu Falicova-Kimballa na teplote pre U = 2 a rôzne veľkosti mriežky v D = 3. Vložený obrázok predstavuje štruktúrny faktor (4.53) ako funkciu teploty. (b) Ukážka nábojovej susceptibility $\chi = \beta(\langle S_q^2 \rangle - \langle S_q \rangle^2)$ konvenčného modelu Falicova-Kimballa na teplote pre U = 8 a rôzne veľkosti mriežky v D = 3. Vložený obrázok zobrazuje detail Binderových kumulantov v oblasti ich priesečníka. Zvislá čiara predstavuje kritickú teplotu odhadnutú z polohy maxima $C_{V,N}$ pre U = 8. Táto teplota koinciduje s polohou priesečníka Binderových kumulantov.

teplotu sme odhadovali aj z polohy maxima nábojovej susceptibility $\chi = \beta(\langle S_q^2 \rangle - \langle S_q \rangle^2)$ a priesečníka Binderových kumulantom. Príklad týchto veličín je vynesený na Obr. 53b pre U = 8, kde je vo vloženom obrázku zakreslená zvislou čiarou kritická teplota odhadnutá z polohy maxima tepelnej kapacity pri rovnakej hodnote U. Odhadnutá kritická teplota dobre koinciduje s polohou priesečníku Binderových kumulantov. Získane kritické teploty sme použili na skonštruovanie závislosti τ_c od U (Obr. 54). Táto závislosť sa dá čítať aj ako fázový diagram v rovine $U - \tau$, kde pod krivkou je stabilná šachovnicová fáza a nad ňou neusporiadaná fáza. Pre porovnanie sú na Obr. 54 vynesené spolu s kritickými hodnotami pre D = 3 aj kritické teploty pre D = 2 prevzaté z práce [31] a $D = \infty$ prevzaté z práce [99]. Tu je potrebné upozorniť, že aby bolo možné porovnať kritické teploty v rôznych dimenziách sú veličiny na Obr. 54 vynesené v jednotkách $t' = 2t\sqrt{D}$ namiesto t [96]. Mimo limity slabej coulombovskej interakcie platí, že kritické teploty v D = 3 sú podstatne vyššie ako v D = 2 a podstatne nižšie ako v $D = \infty$. Zároveň sa s rastúcou dimenziou posúva k vyšším hodnotám aj coulombovská interakcia pri ktorej dosahuje kritická teplota ako funkcia U maximum.



Obrázok 54: Kritické teploty prechodu z usporiadanej do neusporiadanej fázy v konvenčnom modeli Falicova-Kimballa v D = 2 [31], D = 3 a $D = \infty$ [99].

V modeli Falicova-Kimbala závisí typ fázového prechodu od hodnoty coulombovskej interakcie U. V D = 2 bolo ukázané, že pre $U \lesssim t$ ide pri zmene usporiadanej fázy na neusporiadanú o fázový prechod prvého druhu [31]. Naopak v limite silnej coulombovskej interakcie je to spojitý fázový prechod. Na identifikáciu fázového prechodu prvého druhu sme použili metódu, ktorú rozpracovali Challa a Binder [86] a ktorá bola opísaná v časti 3.8. Na Obr. 55 vľavo je vynesená distribúcia pravdepodobnosti elektrónovej voľnej energie (3.27) pre U = 2 a rôzne teploty blízko kritickej teploty. Všetky krivky majú jasný dvojmaximový charakter, kde maximum centrované na nižšiu energiu



Obrázok 55: Distribúcia pravdepodobnosti eletrónovej voľnej energie pre teploty blízke teplote fázového prechodu. Vľavo prípad pre U = 2 a L = 216. Vpravo pre U = 4 a rôzne veľkosti mriežky, distribúcia pre L = 1000 je preložená súčtom dvoch gaussovských distribúcií (červené krivky), . Vložený obrázok predstavuje prípad pre U = 6.

zodpovedá usporiadanej fáze a maximum centrované na vyššiu energiu neusporiadanej fáze. S rastúcou teplotou klesá váha (plocha pod maximom) šachovnicovej fázy a narastá váha neusporiadanej fázy. Obidve fázy sú na okolí fázového prechodu jasne rozlíšiteľné. V tejto oblasti je preto prechod z usporiadanej do neusporiadanej fázy, fázovým prechod prvého druhu. Dvojmaximový charakter distribúcie pravdepodobnosti voľnej energie P(F) pretrváva v D = 3 do prekvapivo vysokých hodnôt U. Jej tvar pre U = 4 (Obr. 55 vpravo) napovedá, že fázový prechod prvého druhu sa môže v D = 3realizovať aj pre štyrikrát väčšie hodnoty U ako v D = 2. Pokles maxima, ktoré zodpovedá usporiadanej fáze, s rastúcou dimenziou na Obr. 55 znamená, že sa vzdiaľujeme od teploty fázového prechodu, ktorá sa pre U = 4 rastúcou mriežkou posúva mierne k vyšším teplotám. Napriek tomu sa dvojmaximová štruktúra objavuje aj pri použití mriežky $L = 10 \times 10 \times 10$. Na potvrdenie nespojitého fázového prechodu pre U = 4 je ale potrebné previesť štúdium na väčších mriežkach, aké sme boli schopný dosiahnuť. Pre U > 4 sme pozorovali už len jednoduchú jednomaximovú štruktúru P(F) a teda v tejto oblasti je už fázový prechod spojitý.

Okrem typu fázového prechodu sa limity slabej a silnej coulombovskej interakcie líšia aj teplotným priebehom niektorých veličín. Na Obr. 56 je vynesená závislosť dvojnásobnej obsadenosti \mathcal{D} (na jednej mriežkovej polohe sa nachádza d aj f elektrón) pre U = 2 a U = 4 a rôzne veľkosti mriežok. Tak pre U = 2 ako aj U = 8 je \mathcal{D} konštantné pre teploty blízke nule, ale v oblasti na okolí kritickej teploty, \mathcal{D} prudko rastie s teplotou pre U = 2 a klesá pre U = 8. Podobný priebeh dvojnásobnej obsadenosti bol pozorovaný aj v D = 2 [30]. Ako sme ukázali, model Falicova-Kimballa v D = 3 vykazuje pre U = 2 nespojitý fázový prechod a keďže dvojnásobná obsadenosť ma kvalitatívne ten istý priebeh ako potencionálna energia $E_p = U\mathcal{D}$ očakávame, že v termodynamickej limite bude zmena \mathcal{D} v oblasti τ_c nespojitá. Dvojnásobná obsadenosť nad τ_c pre U = 2 monotónne rastie, čo súvisí s teplotným pohybom f elektrónov. Zložitejšia je teplotná závislosť \mathcal{D} pre U = 8. Aby bolo možné pochopiť minimum v \mathcal{D} je potrebné sa pozrieť na teplotný priebeh kinetickej energie (vložený obrázok). Tá vykazuje lokálne maximum približne v oblasti teplôt, kde je \mathcal{D} minimálne. To znamená že v tejto oblasti je d elektrónový podsystém "viac lokalizovaný" ako v usporiadanej fáze, zároveň teplotné excitácie ešte zásadne nepotlačili vplyv U. Výsledkom toho je, že d elektróny, napriek neusporiadanej fáze, výrazne uprednostňujú v konfiguráciach, ktoré vstupujú do teplotných stredných hodnôt polohy neobsadené f elektrónmi. To sa prejaví ako minimum v dvojnásobnej obsadenosti.



Obrázok 56: (a) Stredná dvojnásobná obsadenosť \mathcal{D} ako funkcia teploty v limite slabej coulombovskej interakcie U = 2 v D = 3. (b) Stredná dvojnásobná obsadenosť ako funkcia teploty v limite silnej coulombovskej interakcie U = 8 v D = 3. Vložený obrázok predstavuje teplotnú závislosť kinetickej energie pre U = 8.

Veličina, ktorej sme pri štúdiu vplyvu dimenzie na termodynamické vlastnosti modelu Falicova-Kimballa venovali obzvlášť veľkú pozornosť, je d elektrónová hustota stavov DOS. DOS umožňuje klasifikovať systém ako izolátor alebo kov podľa toho, či je v hustote stavov nad Fermiho hladinou ε_f energetická medzera. Na Obr. 57 je vynesená



Obrázok 57: Typická d elektrónová hustota stavov v limite slabej (U = 2) a silnej (U = 8) coulombovskej interakcie pri rôznych teplotách (L = 512). Červená prerušovaná čiara v podobrázku f predstavuje prípad $\tau \to \infty$. Chemický potenciál je fixovaný na hodnotu $\mu = U/2$.

hustota stavov v limite slabej (U = 2) a silnej coulombovskej interakcie (U = 8) pre rôzne hodnoty τ . Pozorovali sme, že pre $\tau \to 0$ je v DOS energetická medzeru v oblasti $0 < \omega < U$ ($\varepsilon_f = \mu = U/2$), čo je v zhode s exaktnými výsledkami pre základný stav modelu v symetrickom prípade [100]. Pri nenulových teplotách sa v oblasti $0 < \omega < U$ objavuje jemná štruktúra. Táto štruktúra sa s narastajúcou teplotou v D = 3 transformuje na pseudomedzeru, čo ilustruje detail teplotného vývinu DOS v tejto oblasti na Obr. 58. V limite slabej coulombovskej interakcie (U = 2) pri dostatočne vysokých teplotách pseudomedzera vymizne z DOS úplne. Pre stredne silné interakcie U (U = 4) ostáva pseudomedzera v hustote stavov aj pre $\tau \to \infty$ (Obr. 58b). Teplotný priebeh hustoty stavov v limite slabej a stredne silnej interakcie U tak predstavuje teplotou indukovaný prechod z izolátorovej do kovovej fázy. V limite silnej interakcie U = 8jemná štruktúra len zmenší šírku energetickej medzery, ktorá ale ostáva otvorená aj pre $\tau \to \infty$ Obr. 57f.

V neusporiadanej fáze, často označovanej ako homogénna fáza, sme pre teploty

len o málo vyššie ako kritická teplota pozorovali, že DOS závisí od teploty len veľmi málo. To nám umožnilo študovať DOS v homogénnej fáze pri $\tau = \infty$, kde sme boli



Obrázok 58: Detail teplotnej závislosti jemnej štruktúry DOS v oblasti $0 \le \omega \le U$ pre U = 2a teploty $\tau = \{0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.11, 0.118\}$ (od dolnej krivky k hornej) a pre U = 4 a teploty $\tau = \{0.135, 0.20, 0.35\}$ (od dolnej krivky k hornej). Červenou farbou je vynesený prípad $\tau \to \infty$.

schopní previesť výpočty na podstatne väčších mriežkach ($L \sim 2500$) ako pri konečných teplotách. Na Obr. 59 je vynesená DOS v homogénnej fáze pre rôzne hodnoty U (opäť boli použité redukované jednotky), rôzne dimezie a rôzne okrajové podmienky (čiernou sú znázornené otvorené, červenou periodické). Hustota stavov v nekonečnej dimenzii bola počítaná zo známych vzťahov, ktoré boli odvodené pomocou DMFT [19] a bola použitá hyperkubická a Betheo mriežka.

Sústreď me sa najprv na trojrozmerný prípad. V limite slabej interakcie je hustota stavov blízka neinteragujúcemu prípadu. Ako U narastá, objavuje sa v DOS na Fermiho hladine jemná štruktúra, ktorá v limite silnej interakcie prerastá do energetickej medzery. Tento priebeh predstavuje Mottov-Hubardov prechod (prechod kov-izolátor indukovaný U) v reálnej dimenzii pri nenulovej teplote. Rovnaký scenár ako v D = 3prebieha v hustote stavov aj v D = 2 a $D = \infty$, ako to ilustruje Obr. 59. S rastúcou interakciu U sa v D = 3 (a rovnako aj v D = 2) zvýrazňujú aj detaily v hustote stavov, ako sú ostré maximá a ostré lokálne minimá na okolí $\omega \sim \mu \pm U/2$. Tieto detaily teda evidentne súvisia s koreláciami medzi d a f elektrónovým podsystémom. Preto je dôležitým poznatkom evidentné vyhladzovanie hustoty stavov s narastajúcou dimenziou. V nekonečnej dimenzii prechádza DOS do hladkých kriviek a to aj v limite silnej coulombovskej interakcie. Absencia detailov v hustote statov v $D = \infty$, ktoré v D = 3 odrážajú korelácie medzi itinerantnými a lokalizovanými elektrónni, môže mať



Obrázok 59: DOS v homogénnej fáze počítaná pre rôzne hodnoty U a rôzne dimezie, údaje sú normované jednotkami $t' = 2t\sqrt{D}$. Čiernou farbou sú vynesené hustoty stavov počítané pri otvorených podmienkach, červenou pri periodických. V nekonečnej dimenzii bola hustota stavov počítana metódou DMFT pre hyperkubickú (vynesená čiernou farbou) a Betheo mriežku (vynesená modrou farbou).

zásadný vplyv na popis reálnych materiálov. Na základe popísaných skutočností si dovolíme tvrdiť, že kým v limite slabej interakcie je DOS v $D = \infty$ dokonca kvalitatívne bližšie k D = 3 ako DOS v D = 2 alebo D = 1, tak v limite silnej interakcie je potrebné pristupovať opatrne k použitiu nekonečnej dimenzie na popis reálnych trojrozmerých materiálov.

5 Záver

Nosnou témou našej práce bolo štúdium nábojového a spinového usporiadania v silne korelovaných systémoch. S nábojovým a spinovým usporiadaním súvisí aj naše obsiahle štúdium rôznych fázových prechodov, prechodov kov-izolátor, ako aj valenčných prechodov. Pri popise týchto javov sme vychádzali z modelu Falicova-Kimballa a aj preto naše štúdium viedli dve hlavné motivácie. Prvou z nich bolo priblížiť tento jednoduchý model k reálnym materiálom tak, aby sa zásadným spôsobom neskomplikovalo jeho riešenie. Táto snaha si v prvom rade vyžaduje preskúmať rôzne interakcie, ktoré môžu hrať dôležitú úlohu v silne korelovaných systémoch, preto sme sa venovali štúdiu modelu Falicova-Kimballa zovšeobecneného o rôzne lokálne a nelokálne interakcie. Druhou motiváciou bolo množstvo otvorených otázok týkajúcich sa samotného modelu Falicova-Kimballa, predovšetkým otázky spojené s termodynamickými vlastnosťami tohto modelu. Takou je napríklad chovanie modelu v kovovej fáze, alebo tepelná stabilita rôznych nehomogénnych usporiadaní. Z pohľadu štúdia reálnych materiálov je rovnako dôležitou aj otázka vplyvu dimenzie na termodynamické vlastnosti tohto modelu, špeciálne na fázové prechody.

K najdôležitejším výsledkom, ktoré sme pri našom štúdiu dosiahli, patrí napríklad záver, že nelokálne interakcie majú zásadný vplyv na základný stav modelu Falicova-Kimballa, kde stabilizujú segregovanú fázu a už ich malá zmena môže viesť k dramatickým zmenám v f elektrónovej obsadenosti. Podobné závery platia aj pre prechody kov-izolátor, ktoré sa pri uvážení nelokálnych interakcií objavujú aj v oblastiach parametrov (stredne silná interakcia U), kde je konvenčný model izolátorom. Nelokálne interakcie zároveň umožňuje popísať rôzne špecifické valenčné prechody pozorované v reálnych materiáloch, ako je napríklad zmena valenčnosti indukovaná tlakom v SmS. Ukázali sme, že model Falicova-Kimballa obohatený o spinovú interakciu medzi lokalizovaným a itinerantným podsystémom dokáže popísať formovanie nehomogénnych nábojových a spinových štruktúr, ako sú napríklad čiarové usporiadania experimentálne pozorované aj vo vysokoteplotných supravodičoch a materiáloch vykazujúcich kolosálnu magnetorezistenciu. Konečná interakcia U_{ff} zase umožňuje vznik exotickej

fázy CDW, kde dochádza k lokálnemu párovaniu f elektrónov a ktorá má svoj obraz aj v d elektrónovom podsystéme. Táto fáza je pritom stabilná nielen v základnom stave (a to aj v realistickej limite $U_{ff} > U$), ale pretrváva aj pri nenulových teplotách. Naviac sme ukázali, že CDW fázu vfadelektrónovom podsystém v základnom stave nerozbíja ani malá nenulová hubbardovská interakcia U_{dd} . Štúdium teplotnej stability rôznych nehomogénnych spinových a nábojových usporiadaní nás doviedlo k nesymetrickému prípadu modelu Falicova-Kimballa. Na efektívne skúmanie tejto oblasti sme rozpracovali špeciálne vzorkovanie pre kanonické Monte-Carlo. Vďaka nemu sa nám podarilo podrobne preskúmať termodynamické vlastnosti oblasti, kde má základný stav modelu Falicova-Kimballa za podmienky $n_f + n_d = 1$ kovový charakter. Poukázali sme na rozdielny priebeh tepelnej kapacity v kovovej fáze v D = 1 a D = 2, kde sme v D = 1popísali doteraz nepozorované nízkoteplotné maximum súvisiace s fluktuáciou elektrónov medzi f a d podsystémom. Výsledky poukazujú na to, že toto maximum sa v D = 2 v termodynamickej limite neobjaví. Tak v D = 1 ako aj v D = 2 sme pozorovali teplotný priebeh koeficientu $\gamma = C/\tau$, ktorý zodpovedá chovaniu ne-Fermiho kvapaliny. S nesymetrickým prípadom súvisí aj štúdium takzvaného neutrálneho prípadu, kedy $n_f = n_d$. Pre túto podmienku sme sa pokúsili rozriešiť otázku tepelnej stability rôznych nehomogénnych fáz známych z fázového diagramu základného stavu. Ukázali sme, že k prechodu z fázy základného stavu do neusporiadanej fázy dochádza priamo, alebo nepriamo cez prechodové usporiadanie. Príkladom priamej zmeny je spojitý fázový prechod pozorovaný pre segregovanú fázu $(U = 8, n_f = n_d = 1/4)$. Príkladom nepriamej zmeny je teplotný priebeh usporiadaní pre U = 4, $n_f = n_d = 7/16$, kde s narastajúcou teplotou dochádza najprv k nespojitému fázovému prechodu z fázy základného stavu do šachovnicovej fázy a až potom sa spojite mení šachovnicové usporiadanie na nehomogénnu fázu. Otázka vplyvu dimenzie na termodynamické vlastnosti modelu Falicova-Kimballa nás doviedla k štúdiu symetrického prípadu bezspinového modelu v D = 3. Tu sa nám podarilo ukázať, že dimenzia má zásadný vplyv na fázové prechody z usporiadanej do neusporiadanej fázy, keď posúva fázové prechody prvého druhu do podstatne vyšších hodnôt U ako je tomu v D = 2. Zásadný vplyv dimenzie sme diskutovali aj pre hustotu stavov d elektrónov v homogénnej fáze (nad kritickou teplotou). Interakcie medzi f a d elektrónovým podsystémom vedú v D = 3 k výrazným detailom v hustote stavov, ktoré ale úplne absentujú v hustote stavov v nekonečnej dimenzii. Tento fakt môže zohrať dôležitú úlohu pri štúdiu reálnych materiálov, pri popise ktorých sa často používa nekonečná dimenzia.

Predloženou prácou sme samozrejme ani zďaleka nepokryli všetky možnosti štúdia nábojových a spinových usporiadaní v silne korelovaných systémoch. Naďalej sa venujeme napríklad teplotnej stabilite rôznych nehomogénnych fáz a zvládnutie kvantového SSE Monte-Carla nám umožnilo študovať vplyv kvantových spinov. Posledné roky ukázali, že aj keď bol už model Falicova-Kimbala použitý na popis desiatok rozličných problémov, jeho aplikačný potenciál stále nie je vyčerpaný. Nedávno bol model Falicova-Kimballa úspešne použitý na popis ultra studených fermiónových atómov v optických mriežkach [101] a užitočný je aj pri štúdiu rôznych nerovnovážnych dejov v silne korelovaných systémoch [102]. Práve týmto smerom by sa malo v blízkej budúcnosti uberať naše štúdium.

Referencie

- [1] V.J. Emery, S.A. Kivelson, H.Q. Lin, Phys. Rev. Lett. 64, 475 (1990).
- [2] S.R. White, D.J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 80, 1272 (1998).
- [3] A.C. Cosentini, M. Capone, L. Guidoni, G.B. Bachelet, Phys. Rev. B 58, 14 685 (1998); M. Calandra, F. Becca, S. Sorella, Phys. Rev. Lett. 81, 5185 (1998); C.S. Hellberg, E. Manousakis, Phys. Rev. B 61, 11787 (2000).
- [4] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. 66, 763 (1994); C.S. Helberg, E. Manousakis, Phys. Rev. Lett. 83, 132 (1999).
- [5] J. Zaanen, A. M. Oleś, Ann. Phys. (Berlin) 5, 224 (1996); D. Góra, K. Rósciszewski,
 M. Oleś, Phys. Rev. B 60, 7429 (1999).
- [6] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963).
- [7] J. Spalek, A.M. Oles, K.A. Chao, Phys. Rev. B 18, 3748 (1978).
- [8] L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [9] R. Ramirez, L. M. Falicov and J. C. Kimball, Phys. Rev. B 2, 3383 (1970); R. Ramirez, and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 3, 2425 (1971)
- [10] M. Plischke, Phys. Rev. Lett. 28, 361 (1972).
- [11] B. Velický, B., S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175, 747 (1968).
- [12] W. Chung, and J. K. Freericks, Phys. Rev. B 57, 11955 (1998).
- [13] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A **281**, 401 (1965).
- [14] U. Brandt, R. Schmidt, Z. Phys. B Condensed Matter 63, 45 (1986).
- [15] T. Kennedy, E.H. Lieb, Physica A **138**, 320 (1986).
- [16] P. Lemberger, J. Phys. A **25**, 715 (1992).
- [17] J.K. Freericks, E.H. Lieb, D. Ueltschi, Com. Math. Phys. 227, 243 (2002).
- [18] U. Brandt, A. Fledderjohann, and G. Hülsenbeck, Z.Phys. B Condensed Matter
 81, 409 (1990); U. Brandt, A. Fledderjohann, Z.Phys. B Condensed Matter 87, 111 (1992).
- [19] J.K. Freericks, V. Zlatić, Rev. Mod. Phys. 75, 1333 (2003).
- [20] R. Lemański, J.K. Freericks, G. Banach, Phys. Rev. Lett. 89, 196403 (2002);
 Journal of Statistical Physics 116, 699 (2004).

- [21] P. Farkašovský, Eur. J. Phys. B **20**, 290 (2001).
- [22] H. Čenčariková, P. Farkašovský, Int. Mod. Phys. B 18, 357 (2004).
- [23] P. Farkašovský, H. Čenčariková, N. Tomašovičová, Eur. J. Phys. B 45, 479 (2005).
- [24] C.E.T. Goncalves da Silva, L.M. Falicov, J. Phys. C 9, 906 (1972); J. Rossler, R.J. Ramirez, ibid. C 9, 3747 (1976); J.W. Schweitzer, Phys. Rev. B 17, 758 (1977); M. Plischke, Phys. Rev. Lett. 28, 361 (1972); D.K. Ghosh, Solid State Commun. 18, 1377 (1976); A.C. Hewson, P.S. Reiseborough, ibid. 22, 379 (1977).
- [25] P. Farkašovský, Phys. Rev. B **51**, 1507 (1995).
- [26] P. Farkašovský, Phys. Rev. B **52**, R5463 (1995).
- [27] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B **20**, 209 (2001).
- [28] P. Farkašovský, Z. Phys. B **104**, 147 (1997).
- [29] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 60, 10776 (1999).
- [30] P. de Vries, K. Michielsen, H. De Raedt, Z. Phys. B **92**, 353 (1993).
- [31] M.M. Maśka, K. Czajka, Phys. Rev. B **74**, 035109 (2006).
- [32] P.K. Misra, D.G. Kanhere, J. Callaway, Phys. Rev B 35, 513 (1986).
- [33] P.G.J. van Dongen and D. Vollhart, Phys. Rev. Lett. 65, 1663 (1990); Ling Chen,
 J. K. Freericks, B. A. Jones, Phys. Rev. B 68, 153102 (2003).
- [34] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54, 7865 (1996); C.A. Macêdo, L.G. Azevedo,
 A.M.C. de Souza, Phys. Rev. B 64, 184441 (2001)
- [35] Si, Q., G. Kotliar, and A. Georges, Phys. Rev. B 46, 1261 (1992)
- [36] R. Lemański, Phys. Rev. B **71**, 035107 (2005).
- [37] P. Farkašovský, H. Čenčariková, Eur. J. Phys. B 47, 517 (2005).
- [38] R. Lemański, phys. stat. sol. (b) **243**, 347 (2006).
- [39] M. Żonda, Mod. Phys. Lett. **21**, 467 (2007).
- [40] J.E. Hirsch, Physica C 158, 236 (1989); Phys. Rev. B 40 2354 (1989); Phys. Rev. B 40 9061 (1989); Phys. Rev. B 43 705 (1981).
- [41] K. Michielsen, Phys. Rev. B 50, 4283 (1994); A. Schiller, Phys. Rev. B 60,15 660 (1999); K. Michielsen and H. de Raedt, Phys.Rev. B 59, 4565 (1999); P. Farkašovský and S. Gál, Phase Transit. 74, 375 (2001); and N. Hudáková, J. Phys.: Condens. Matter 14, 499 (2002).

- [42] H. Čenčariková and P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 18, 357 (2004).
- [43] H. Čenčariková, P. Farkašovský, phys. stat. sol. (b) **242**, 2061 (2005).
- [44] J. Zheng, Ch. Cheng, Phys. Rev. B 51, 14092 (1995); Phys. Rev. B 52, 8051 (1995).
- [45] M. Gajek, R. Lemański, JMMM **272**, e691 (2004).
- [46] P. Farkašovský, H. Cenčariková, Solid State Com. 140, 519 (2006).
- [47] C.D. Batista, Phys. Rev. Lett. 89, 166403 (2002); P. Farkašovský, Phys. Rev. B
 70, 035117 (2004).
- [48] P.M.R. Brydon, J.X Zhu, M. Gulácsi, and A.R. Bishop Phys. Rev. B 72, 125122 (2005)
- [49] I.V. Stasyuk, O.B. Hera, Eur. Phys. J. B 48, 339 (2005)
- [50] T. Mori, T. Kawamoto, J. Yamaura, T. Enoki, Y. Misaki, T. Yamabe, H. Mori,
 S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **79**, 1702 (1997).
- [51] M.K. Crawford, R.L. Harlow, E.M. McCarron, W.E. Farneth, J.D. Axe, H.E. Chou, and Q. Huang, Phys. Rev. B 44, 7749 (1991); J.D. Axe and M.K. Crawford, J. Low Temp. Phys. 95, 271 (1994); M.K. Crawford, R.L. Harlow, E.M. McCarron, S.W. Tozer, Q. Huang, D.E. Cox and Q. Zhu, in High-Tc Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery, ed. E Kaldis et al., p. 281 (1997).
- [52] M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Endoh, Rev. Mod. Phys. 70, 3 (1998).
- [53] S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik, C. Howald, Rev. Mod. Phys. 75, 1201 (2003).
- [54] J. Zaanen, O. Gunnarson, Phys. Rev. B 40, 7391 (1998).
- [55] S-W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield,
 Z. Fisk, K. N. Clausen, J. L. Martinez, Phys. Rev. Lett. 67, 1791 (1991); Hayden,
 S. M., G. Aeppli, H. A. Mook, T. G. Perring, T. E. Mason, S.-W. Cheong, Z. Fisk,
 Phys. Rev. Lett. 76, 1344 (1996).
- [56] J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, J.E. Lorenzo, Phys. Rev. Lett. 73, 1003 (1994); V. Sachan, D.J. Buttrey, J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, G. Shirane, Phys. Rev. B 51, 12442 (1995).

- [57] J.M Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, Nature 375, 561 (1995); J.M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, and V. Sachan, Phys. Rev. B 54, 7489 (1996); J.M Tranquada, J.D. Axe, N. Ichikawa, A.R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. 78, 338 (1997); J.M. Tranquada, N. Ichikawa, S. Uchida, Phys. Rev. B 22, 14712 (1995).
- [58] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, Nature 422, 53 (2003).
- [59] M.L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandbergen, T. He, R.J. Cava1, N.P. Ong, Phys. Rev. Lett. 92, 247001 (2004).
- [60] W. Bao, C.T. Chen, S.A. Carter, S.-W. Cheong, Solid State Commun. 98, 55 (1996); Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori, N. Yamamoto, K. Ohoyama, and M. Ohashi, Phys. Rev. B 56, 14 879 (1997); Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 80, 1932 (1998).
- [61] D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Röder, and A. R. Bishop, Phys. Rev. B 56, R8475 (1997); K. Ebata, M. Takizawa, K. Maekawa, A. Fujimori, H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. B 77, 094422 (2008).
- [62] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y.Tokura, Phys. Rev. B 53, R1689 (1996); H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 78, 4253 (1997).
- [63] A.P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and B. Zegarski, Phys. Rev. B 76, 3188 (1996).
- [64] G. Gasparovic, R.A. Ott, J.-H. Cho, F. C. Chou, Y. Chu, J.W. Lynn, Y.S. Lee, Phys. Rev. Lett. 96, 046403 (2006).
- [65] H. Aliaga, B. Normand, K. Hallberg, M. Avignon, B. Alascio, Phys. Rev. B 64, 024422 (2001).
- [66] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999); C.P.
 Adams1, J.W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A.A. Arsenov, D. A. Shulyatev, Phys. Rev.
 Lett. **85**, 3954 (2000).

- [67] Z.J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, Phys. Rev. B 56, 2623 (1997) Lorentz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, Phys. Rev. B 70, 212412 (2004).
- $\left| 68 \right| \ http: //ln www.insp.jussieu.fr/axe1/Dispositifs20quantiques/AxeI2_more/CDW/cdw_more.HTM$
- [69] W. Sacks, D. Roditchev, J. Klein, Journ. Appl. Phys. A 66, S925 (1998); P. Mallet,
 W. Sacks, D. Yu. Roditchev, D. Defourneau, J. Klein, J. Vac. Sci. and Technol.,
 B14(2), 1070, (1996).
- [70] A. Yethiraj, J. Solid State Chem 88, 53 (1990).
- [71] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, Yoshinori Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [72] J.B. Goodenought, Prog. Solid. State. Chem. 5, 149 (1971); D.B. McWhan et al.
 Phys. Rev. Lett. 273, 941 (1971)
- [73] J.B. Torrance, et al. Phys. Rev. B 45, 8209 (1990).
- [74] Kazuyuki Matsuhira, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 76, 043706 (2007).
- [75] A.L. Cornelius, J.M. Lawrence, J.L Sarrao, Z. Fisk, M.F. Hundley, G.H. Kwei,
 J.D. Thompson, C.H. Booth, F. Bridges, Phys. Rev. B 56, 7993 (1997).
- [76] J.M. Tarascon, Y. Iskawa, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller, M. Kasaya, J. Physique 41, 1141 (1982); S. Gabáni, K. Flachbart, V. Pavlik, T. Herrmannsdorfer, E.S. Konovalova, Yu. Paderno, J. Briančin, J. Trpčevská, Czech. J. Phys. 52, A225 (2002).
- [77] Yu.B. Paderno, E.S. Konovalova, N.L. Baturinskaya, E.M. Dudnik, L.D. Finkelschtein, N.N. Efremova, IAN SSSR Neorg. Mater. 18, 47 (1982); E.V. Nefedova, P.A. Alekseev, E.S. Klementev, V.N. Lazukov, I.P. Sadikov, M.N. Khlopkin, M.B. Tsetlin, E.S. Konovalova, Yu.B. Paderno, JETP 88, 565 (1999).
- [78] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44, 1 (1981).
- [79] W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, M. Luders, P. Strange, and Z. Szotek, arXiv:cond-mat/0610263v1 (2006).
- [80] S.V Kravchenko, M.P. Sarachik, Rep. Prog. Phys. 67, 1 (2004).
- [81] http://physics.bu.edu/ sandvik/vietri/dia.pdf
- [82] A.S. Davydov, Kvantová mechanika, SPNP str. 214 (1978).

- [83] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Jour. of Chem. Phys. 21, 1087 (1953); W.K. Hastings, Biometrica 57, 97 (1970).
- [84] D.P. Landau, K. Binder, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, Cambridge university press, (2000).
- [85] V.Černý, JOTA **45**, 41 (1995).
- [86] M.S. Challa, D.P. Landau, K. Binder, Phys. Rev. B 34, 1841 (1986).
- [87] C. Borgs, R. Kotecký, J. Stat. Phys. **61**, 79 (1990).
- [88] http://physics.bu.edu/ sandvik/
- [89] H.F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. 10, 545 (1959).
- [90] A.W. Sandvik, Phys. Rev. B 59, R14 157 (1999); O.F. Syljuasen, A.W. Sandvik,
 Phys. Rev. E 66, 046701 (2002).
- [91] P. Farkašovský, H. Cenčariková, Int. J. Mod. Phys. B **19**, 3603 (2005).
- [92] J. Rohler, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland, Elsevier, p. 510 (1987).
- [93] P. Farkašovský, Z. Phys. B **102**, 91 (1997).
- [94] Minh-Tien Tran, Phys. Rev. B **73**, 205110 (2006).
- [95] H. Cenčariková, P. Farkašovský, Czech. J. Phys. 54, D423 (2004).
- [96] W. Metzner, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
- [97] A. Georges, G. Kotliar, Phys. Rev. B 45, 649 (1992).
- [98] J.K. Freericks, Phys. Rev. B 47, 9263 (1993).
- [99] L. Chen, J.K. Freericks, B.A. Jones, Phys. Rev. B 68, 53102 (2003).
- [100] T. Kennedy, E.H. Lieb, Physica A **138**, 320 (1986).
- [101] M.M. Maska, R. Lemański, J.K. Freericks, C.J. Wiliams, Phys. Rev. Lett. 101 060404 (2008); P. Farkašovský, EPL. 84, 37010 (2008); P. Farkašovský CEJP 7, 32 (2009).
- [102] B. Moritza, T.P. Devereauxa, J.K. Freericks, arXiv:1004.4688v1 (2010).

Zoznam publikácií autora, ktoré súvisia s dizertačnou prácou

• ³ The influence of lattice deffects on the ground state properties of the Falicov-Kimball model in two dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Acta Physica Polonica A 113, 291 (2008)

• Ground states of the Falicov-Kimball model extended by nonlocal Coulomb interactions

H. Čenčariková, P. Farkašovský a M. Žonda, Acta Physica Polonica A 113, 287 (2008)

- The influence of nonlocal Coulomb interaction on ground-state properties of the Falicov-Kimball model in one and two dimensions
 H. Čenčariková, P. Farkašovský a M. Žonda, Int. J. Mod. Phys. B 22, 2473 (2008)
- Charge and magnetic order in the spin-one-half Falicov-Kimball model with Hund coupling in two dimensions
 H. Čenčariková, P. Farkašovský, N. Tomašovičová a M. Žonda, phys. stat. sol. B 245, 2593 (2008)
- Numerical studies of the generalized spin-one-half Falicov-Kimball model in one and two dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Journal of Optoelectronics and Advanced Material 10, 1704 (2008)

• Phase transitions in the generalized spin-one-half Falicov-Kimball model in two dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Phase Transitions 82, 19 (2009)

• Ground states of the spin-one-half Falicov-Kimball model with Hund coupling in two dimensions

H. Čenčariková, P. Farkašovský, N. Tomašovičová a M. Žonda, Acta Physica Polonica A 115, 101 (2009)

 $^{^3{\}rm Znak}$ • predchádza prácam publikovaným v karentovanom časopise,
 \circ iným publikáciám

• Thermodynamics of the Generalized Spin-One-Half Falicov-Kimball Model in Two Dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Acta Physica Polonica A 115, 104 (2009)

- Phase transitions in the three-dimensional Falicov-Kimball model
 M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Sol. Stat. Comm. 149, 1997 (2009)
- Thermodynamics of the three-dimensional Falicov-Kimball model
 M. Žonda, P. Farkašovský a H. Čenčariková, Journal of Physics: Conference Series
 200, 012240 (2010)

Ďalšie publikácie autora

- Ground-states of the spin-one-half Falicov-Kimball model in two dimensions
 H. Čenčariková, P. Farkašovský, M. Žonda, acta physica slovaca 56, 161 (2006)
- Magnetic phase diagrams of the generalized spin-one-half Falicov Kimbal model
 M. Žonda, Modern Physics Letters B 21, 467 (2007)
- Model of magnetic ordering in coupled electron and spin systems
 H. Čenčariková, P. Farkašovský a M. Žonda, Journal of Physics: Conference Series
 200, 012018 (2010)

Proceedings of the CSMAG'07 Conference, Košice, July 9-12, 2007

The Influence of Lattice Defects on the Ground-State Properties of the Falicov–Kimball Model in Two Dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský and H. Čenčariková

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences Watsonová 47, 041 01 Košice, Slovakia

The influence of lattice defects (vacancies) on the ground-state properties of the spinless Falicov–Kimball model is studied by a well-controlled numerical method in two dimensions. It is shown that in the presence of vacancies (distributed randomly) the ground states of the Falicov–Kimball model are phase separated for small *f*-electron concentrations n_f and exhibit the long-range order for n_f near the half-filled band case $n_f = 1/2$. In addition, the dependence of average *f*-orbital occupancy on the concentration of vacancies is calculated for a wide range of model parameters. The resultant behaviours are used to interpret the experimental data obtained for the mixed-valence system $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{B}_6$.

PACS numbers: 75.10.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d, 71.30.+h

1. Introduction

The Falicov–Kimball model (FKM) [1] was introduced in 1969 to describe metal–insulator transitions in rare-earth and transition-metal compounds and later it has been used successfully to study a great variety of many-body effects, of which valence transitions, charge-density waves and electronic ferroelectricity are the most common examples [2, 3]. The Hamiltonian of the model can be written as a sum of three terms

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i + E_f \sum_i f_i^+ f_i, \tag{1}$$

where f_i^+ , f_i are the creation and annihilation operators for an electron in the localized state at lattice site *i* with binding energy E_f and d_i^+, d_i are the creation and annihilation operators of the *d*-electrons hopping between the nearest-neighbour sites with hopping probability *t*. The second term represents the on-site Coulomb interaction between the *d* and *f* electrons.

(291)

In the present paper we study the influence of lattice defects (vacancies) on the ground state (GS) of the spinless FKM with the aim to describe the valence transition behaviour of Sm ions in the Sm_{1-x}B₆ compound. The defect is represented here by a vacancy without any additional impact on the lattice structure. This is a good approximation because the crystal structure of non-stoichiometric compound Sm_{1-x}B₆ remains stable over a broad range of vacancy concentrations (up to 30%) [4, 5].

From the numerical point of view there is only one fundamental difference between the FKM with and without vacancies, and namely, that in the model with vacancies the hopping matrix amplitudes should be changed in such a way that the electron transitions to the vacant sites are forbidden, i.e., $t_{ij} = 0$ if i or j represents the position of vacant site. Since in the spinless version of the FKM the operator $f_i^+ f_i$ commutes with the total Hamiltonian (1), it can be replaced by a classical variable w_i , taking only two values: 1 or 0, according to whether or not the site i is occupied by the localised f electron. Then the Hamiltonian (1) can be written as $H = \sum_{\langle i,j \rangle} h_{ij} d_i^{\dagger} d_j + E_f \sum_i w_i$, where $h_{ij}(w,v) = t_{ij} + U w_i \delta_{ij}$. This Hamiltonian is for a given f-electron configuration w and a given distribution of vacancies v the second-quantised version of the single-particle Hamiltonian, so the investigation of the model is reduced to the investigation of the spectrum of h for different w and v. We consider only the case $N_f + N_d + N_v = L$ (where N_f, N_d , N_v and L are the total number of f electrons, d electrons, vacancies and lattice sites, respectively), which is the point of special interest for the valence transitions, caused by promotion of electrons from the localised f orbitals $(f^n \to f^{n-1})$ to the conduction band states.

2. Results and discussion

To study the GS properties of the model we have used a well-controlled numerical method elaborated recently by one of the present authors [6]. The numerical calculations have been done for a wide range of the Coulomb interactions in order to represent the typical behaviour of the model in the weak (U = 0.5, 1and 2), intermediate (U = 4) and strong coupling limit (U = 8, 10). At fixed N_v the GS configurations corresponding to $N_f = 0, 1 \dots \frac{L-N_v}{2}$ were calculated for a set of hundred random distributions of vacancies for each selected U. The same procedure was repeated on several different clusters and it was found that the main features of the GS configurations hold on all examined lattices and thus can be used satisfactorily to represent the behaviour of macroscopic systems.

The representative types of GS configurations are displayed in Fig. 1. We have found that for the weak interactions, small densities of vacancies $n_{\rm v} = \frac{N_v}{L}$ and small densities of f electrons $n_f = \frac{N_f}{L-N_{\rm v}}$ ($n_{\rm v} \leq 1/8, n_f < 1/12$ for $U \leq 1$ and $n_{\rm v} \leq 1/8, n_f < 1/16$ for U = 2) the GS configurations of the model are the *n*-molecular phases (the four-molecular phases and the two-molecular phases). In the area of $1/12 < n_f < 1/2$ for $U \leq 1$ and $1/16 < n_f < 1/2$ for U = 2



Fig. 1. Representative types of GS configurations for U = 1, 2, L = 144 and various n_v and N_f . \odot represents a vacancy, \bullet (\cdot) represents a position of occupied (unoccupied) forbital.

the GS configurations are the quasi-homogeneous phases and near $n_f \approx 1/2$ the perturbed chessboard phases minimise the GS energy. The increase in U and n_v suppresses the area of stability of n-molecular phases that vanish entirely for U > 4 or $n_v \approx 1/4$.

Having the complete set of GS configurations for all *f*-electron concentrations $n_f \leq 1/2$ and all accessible concentrations of vacancies $n_v \leq 1/4$ on finite two--dimensional clusters of L = 36 and L = 64 sites we have calculated also the average *f*-electron occupancy $n_f^{\rm av}$ as a function of E_f by averaging over the set of hundred randomly chosen distributions of vacancies. Typical results of numerical simulations are shown in Fig. 2 and Fig. 3a and they clearly demonstrate that with increasing n_v the staircase structure of the conventional FKM is gradually suppressed and the valence transitions become smoother.

Depending on the values of model parameters U and E_f we have observed that n_f^{av} as a function of n_v can increase or decrease. To do the quantitative comparison with experimental data obtained for mixed-valence compound $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_6$ [4] we have selected U = 2 and $E_f = 0.444$ that models (as our previous results showed [2]) very well the real situation in SmB₆ compound ($n_f \approx 0.47$). The resultant theoretical and experimental behaviours are shown in Fig. 3b and one can see a nice quantitative correspondence between them. This result shows that



Fig. 2. Dependence of the average *f*-electron occupation number n_f^{av} on the *f*-level position E_f for $n_v = 1/4$ and $n_v = 0$ for U = 0.5, 4, and 8.



Fig. 3. (a) Dependence of the average *f*-electron occupation number n_f^{av} on the *f*-level position E_f for different n_{v} . (b) Dependence of n_f^{av} on n_{v} . (**n**) Experimental data obtained for $\mathrm{Sm}_{1-x}\mathrm{B}_6$ [4], (×, \square) theoretical data obtained for L = 36, 64.

the spinless FKM in spite of its relative simplicity can yield the correct physics for description of complex mixed-valence systems, like $Sm_{1-x}B_6$.

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under grant LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- [1] L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [2] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 52, 5463 (1995).
- [3] R. Lemanśki, J.K. Freericks, G. Banach, *Phys. Rev. Lett.* 89, 196403 (2002);
 C.D. Batista, *Phys. Rev. Lett.* 89, 166403 (2002).
- [4] Yu.B. Paderno, E.S. Konovalova, N.L. Baturinskaya, E.M. Dudnik, L.D. Finkelschtein, N.N. Efremova, *IAN SSSR Neorg. Mater.* 18, 47 (1982).
- [5] E.V. Nefedevova, P.A. Alekseev, E.S. Klementev, V.N. Lazukov, I.P. Sadikov, M.N. Khlopkin, M.B. Tsetlin, E.S. Konovalova, Yu.B. Paderno, *JETP* 88, 565 (1999).
- [6] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).

294

Proceedings of the CSMAG'07 Conference, Košice, July 9–12, 2007

Ground States of the Falicov–Kimball Model Extended by Nonlocal Coulomb Interactions

H. Čenčariková, P. Farkašovský and M. Žonda

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences Watsonova 47, 041 01 Košice

The small-cluster exact-diagonalizations are used to study the ground states of the Falicov–Kimball model extended by nonlocal Coulomb interactions (the nearest-neighbour interaction U_{nn} and the correlated hopping t'). It is shown that the ground-state phase diagrams found for the conventional Falicov–Kimball model are strongly changed when the nonlocal interactions are added. This is illustrated for two selected values of the on-site Coulomb interaction (U) that represent typical behaviours of the model in the intermediate and strong coupling limit. A number of remarkable results are found. (i) The phase separation takes place for a wide range of U_{nn} and t' in both interaction limits. (ii) New types of inhomogeneous charge ordering are observed for nonzero U_{nn} and t'. (iii) Depending on the values of U_{nn} and t', the model is able to describe both the continuous as well as discontinuous changes of the f-electron occupation number.

PACS numbers: 75.10.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d

1. Introduction

Since its introduction in 1969, the Falicov–Kimball model (FKM) has become an important standard model for the description of correlated fermions on a lattice. The model was originally proposed to describe the metal–insulator transitions in the rare-earth and transition-metal compounds [1]. Later it has been used to study such phenomena as alloy formation, mixed valence and electronic ferroelectricity [2]. Recent theoretical studies of the spinless version of FKM showed that although this model is relatively simple, it can yield the correct physics for describing the ground states of rare-earth and transition-metal compounds [2]. On the other hand, it should be noted that the conventional FKM neglects all nonlocal interactions and thus it is questionable whether above mentioned results persist also in more realistic situations when nonlocal interactions will be turned on. In this paper we examine effects of the nearest-neighbour Coulomb interaction U_{nn}

(287)

between f and d electrons in a combination with correlated hopping term t', that are of the same order. The fundamental question that we would like to answer here is whether or not these nonlocal interactions can describe discontinuous valence transitions from an integer/intermediate valence state with $n_f > 0.5$ to an intermediate valence state with $n_f < 0.5$, as observed experimentally in some rareearth compounds, e.g., SmS. Thus our starting Hamiltonian has the form

$$\begin{split} H &= t \sum_{\langle i,j \rangle} d_i^+ d_j + t' \sum_{\langle i,j \rangle} (f_i^+ f_i + f_j^+ f_j) d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i \\ &+ U_{\mathrm{nn}} \sum_{\langle i,j \rangle} f_j^+ f_j d_i^+ d_i, \end{split}$$

where f_i^+ (f_i) are the creation (annihilation) operators for an electron in the locallsed state at lattice sites i and d_i^+ (d_i) are the creation (annihilation) operators of the itinerant spinless electrons in the d-band Wannier state at site i. The first term is the kinetic energy corresponding to quantum mechanical hopping of delectrons between the nearest-neighbour sites i and j. The second term is the correlated hopping term. The influence of this term on the ground states has been studied recently in [3]. The third term is the on-site Coulomb interaction between the d-band electrons with density $n_d = \frac{1}{L} \sum_i d_i^+ d_i$ and f electrons with density $n_f = \frac{1}{L} \sum_i f_i^+ f_i$, where L is the number of lattice sites (in this paper we consider the half-filled band case $n_f + n_d = 1$). Finally, the last term is just the nonlocal Coulomb interaction between d electron on site i and f electrons on the nearest neighbour sites (the similar subject, the influence of nonlocal f-f interaction on the ground states of the FKM has been studied in [4]). Since the *f*-electron density operator $f_i^+ f_i$ commutes with the Hamiltonian, $f_i^+ f_i$ can be replaced by the classical variable $w_i = 0, 1$ and then the exact-diagonalization technique, or well--controlled numerical method [5] can be used directly to study the ground states of the Hamiltonian.

2. Results and discussion

To study the influence of U_{nn} and t' on the ground-state properties of the FKM in 1D we have performed an exhaustive numerical study of the model for U = 2 and U = 8 and for a wide range of U_{nn} as well as t' on different clusters up to L = 24. Since both nonlocal interaction terms are of the same order, we consider here only the case $U_{nn} = t'$. To separate contributions from U_{nn} and t', we have started our study with the case t' = 0. The obtained phase diagrams in $n_f - u_{nn}$ plane $(u_{nn} = U_{nn}/U)$ are displayed in Fig. 1.

Our results clearly demonstrate that already relatively small changes of u_{nn} can produce large changes in the ground-state f-electron distributions. Indeed, for U large we have found that already values of U_{nn} around 60 times smaller than U ($u_{nn}^c = 0.015$) are able to destroy fully the most homogeneous (w_{MH}) distributions of f electrons (that are the ground states of the conventional FKM in the strong

288



Fig. 1. Ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by U_{nn} and t' for U = 8 and U = 2 (for L = 24). (·) w_{MH} , (o) w_s , (Δ) w_{Ps} , and (+) w_h distributions. The exact diagonalisation results.

Let us now examine the case when both u_{nn} and t' are switched on. In Fig. 1 we present the ground-state phase diagrams obtained for U = 8 and U = 2. One can see that the strong coupling phase diagram (U = 8) is practically identical to the case of t' = 0. For both cases the basic structure of the phase diagrams is formed by two configuration types $(w_{\rm MH} \text{ and } w_{\rm s})$ and only one difference is that the stability region of $w_{\rm s}$ configurations shifts to lower values of $u_{\rm nn}$. Qualitatively the same picture is observed also for smaller values of U(U=2). Again the segregated region is stabilised for nonzero values of correlated hopping, and in addition the stability region of $w_{\rm h}$ configurations considerably increases. Having the complete set of ground-state configurations we tried to construct the comprehensive picture of valence transitions within the FKM extended by nonlocal interactions. Since relatively large finite-size effects have been observed on clusters up to L = 24sites, we have used a well-controlled numerical method to construct the $n_f(E_f)$ behaviour. Representative examples of $n_f(E_f)$ behaviour obtained for various combinations of u_{nn} and t' are shown in Fig. 2. For zero values of u_{nn} and t' the valence transition has the typical staircase structure (the conventional FKM). By switching on u_{nn} and t' it is possible to induce the continuous valence transition $(u_{nn} \neq 0)$, or a sequence of several discontinuous and continuous transitions $(t' \neq 0)$ 0). From the theoretical and experimental point of view the most interesting



Fig. 2. Dependence of the *f*-electron occupation number n_f on the *f*-level position E_f for L = 60 and 120 at U = 0.5, depicted for different values of U_{nn} and t'.

valence changes are induced when both $u_{\rm nn}$ and t' are switched on simultaneously. In this case there is only one discontinuous valence transition from an integer valence state $n_f = 1$ to an intermediate valence state $n_f < 0.5$ and above the transition point the occupation number n_f changes continuously.

This picture is in a nice correspondence with experimental data obtained for the mixed valence compound SmS [6]. Thus we can conclude that nonlocal interactions (u_{nn} and t') play the crucial role in description of the ground-state properties of the spinless FKM and they should not be neglected in the correct description of real materials with correlated electrons.

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under grant LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- [1] L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [2] J. Freericks, V. Zlatic, Rev. Mod. Phys. 75, 1333 (2003).
- J. Wojtkiewicz, R. Lemanski, Phys. Rev. B 64, 233103 (2001); H. Čenčariková, P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 18, 357 (2004).
- [4] Z. Gajek, R. Lemanski, J. Magn. Magn. Mater. 272, E691 (2004).
- [5] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 20, 1507 (2095); Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).
- [6] J. Röhler, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland, Elsevier, 1987, p. 510.

290

International Journal of Modern Physics B Vol. 22, No. 15 (2008) 2473–2487 © World Scientific Publishing Company



THE INFLUENCE OF NONLOCAL COULOMB INTERACTION ON GROUND-STATE PROPERTIES OF THE FALICOV-KIMBALL MODEL IN ONE AND TWO DIMENSIONS

HANA ČENČARIKOVÁ, PAVOL FARKAŠOVSKÝ* and MARTIN ŽONDA

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonová 47, 041 01 Košice, Slovakia *farky@saske.sk

Received 18 September 2007

A combination of small-cluster exact diagonalizations and a well-controlled approximative method is used to study the ground states of the Falicov–Kimball model extended by nonlocal Coulomb interaction (U_{non}) . It is shown that the ground-state phase diagram as well as the picture of valence and metal–insulator transitions found for the conventional Falicov–Kimball model are strongly changed when the nonlocal Coulomb interaction is added. This is illustrated for three selected values of the on-site Coulomb interaction (U) that represent typical behaviors of the model for small, intermediate and strong interactions. A number of remarkable results are found: (i) the phase separation takes place for a wide range of U_{non} in all three interaction limits; (ii) in the weak and intermediate coupling limit, the model exhibits the nonlocal Coulomb interaction– induced insulator–metal transition; (iii) depending on the value of U_{non} , the model is able to describe both the continuous and the discontinuous changes of the *f*-electron occupation number; (iv) new types of inhomogeneous charge ordering (including various types of axial and diagonal stripes) are observed for nonzero U_{non} .

Keywords: Valence transitions; metal–insulator transition; inhomogeneous charge ordering; Falicov–Kimball model.

PACS numbers: 75.10.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d

1. Introduction

In the past few decades, a considerable amount of effort has been devoted to understanding the multitude of anomalous physical properties of rare-earth and transition-metal compounds.^{1–3} Recent theoretical works based on exact numerical and analytical calculations have shown that many of these anomalous features, e.g., mixed valence phenomena or metal–insulator transitions, can be described very well within different versions of the Falicov–Kimball model (FKM).^{4–6} For example, it was found that the spinless FKM, in the pressure-induced case, can describe both types of intermediate-valence transitions observed experimentally in

2473
2474 H. Čenčariková, P. Farkašovský & M. Žonda

rare-earth compounds: a discontinuous insulator—insulator transition for sufficiently strong interactions⁷ and a discontinuous insulator—metal transition for weak interactions.⁸ In addition, at nonzero temperatures, this model is able to provide the qualitative explanation for anomalous large values of the specific heat coefficient and for extremely large changes of electrical conductivity^{9,10} found in some intermediate-valence compounds (e.g., SmB₆). Moreover, the spin-1/2 version of the FKM has been used successfully for a description of a discontinuous intermediate-valence transition (accompanied by a discontinuous insulator—metal transition) in SmS,^{11,12} as well as for a description of an anomalous magnetic response of the Yb-based valence-fluctuating compounds.¹³ In the last few years, the spinless/spin-1/2 FKM has been extensively studied in connection with the exciting problem of inhomogeneous charge/spin ordering in the strongly correlated electron systems, and it was found that this relatively simple model can describe various types of charge/magnetic superstructures.^{14–19}

These results show that the FKM could, in principle, yield the correct physics for describing rare-earth compounds. On the other hand, it should be noted that the conventional FKM neglects all nonlocal interaction terms and thus it is questionable whether the above-mentioned results persist in more realistic situations where nonlocal interactions will be turned on. The first important nonlocal interaction term obviously absent in the conventional FKM is the term of correlated hopping in which the *d*-electron hopping amplitudes t_{ij} between the neighboring lattice sites *i* and *j* depend explicitly on the occupancy $(f_i^+f_i)$ of the *f*-electron orbitals.^{20–22} Our previous papers^{23,24} showed that this term plays the crucial role in a description of the ground states and so it should not be neglected in the correct description of real materials with correlated electrons. In this paper, we examine effects of the other nonlocal interaction term, the nearest-neighbor Coulomb interaction between the localized *f* and itinerant *d* electrons, which is of the same order as the term of correlated hopping. Thus, our starting Hamiltonian has the form

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i + U_{\text{non}} \sum_{\langle i,j \rangle} f_j^+ f_j d_i^+ d_i + E_f \sum_i f_i^+ f_i , \quad (1)$$

where f_i^+ , f_i are the creation and annihilation operators for an electron in the localized state at lattice sites *i* with binding energy E_f , and d_i^+ , d_i are the creation and annihilation operators of the itinerant spinless electrons in the *d*-band Wannier state at site *i*.

The first term of Eq. (1) is the kinetic energy corresponding to quantummechanical hopping of the itinerant d electrons between the nearest-neighbor sites i and j. These intersite hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if i and j are the nearest-neighbors and zero otherwise (in the following, all parameters are measured in units of t). The second term is the on-site Coulomb interaction between the d-band electrons with density $n_d = (1/L) \sum_i d_i^+ d_i$ and the localized f electrons with density $n_f = (1/L) \sum_i f_i^+ f_i$, where L is the number of lattice sites. The third term is just the nonlocal Coulomb interaction between the d electron at site i and f electrons at the nearest-neighbor sites. The last term stands for the localized f electrons whose sharp energy level is E_f .

Since in this spinless version of the FKM without hybridization, the f-electron occupation number $f_i^+ f_i$ of each site *i* commutes with the Hamiltonian (1), the f-electron occupation number is a good quantum number, taking only two values, $w_i = 1$ or 0, according to whether or not the site i is occupied by the localized f electron. Therefore, the Hamiltonian (1) can be written as

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} h_{ij}(w) d_i^+ d_j + E_f \sum_i w_i , \qquad (2)$$

where $h_{ij}(w) = t_{ij} + [Uw_i + U_{non} \sum_{\alpha} w_{i+\alpha}] \delta_{ij}$ and α denotes the nearest-neighbor sites to *i*. Thus, for a given *f*-electron distribution $w = \{w_1, w_2, \ldots, w_L\}$, the Hamiltonian (2) is the second-quantized version of the single particle Hamiltonian h(w), and so the investigation of the model (2) is reduced to the investigation of the spectrum of h for different configurations of f electrons. To study the influence of nonlocal interaction on the ground states, we adopt a combination of small-cluster exact diagonalizations and a well-controlled numerical method²⁵ (since it allows one to treat several-times-larger clusters and still keep the high accuracy of computations). This method is based on a simple modification of the exact-diagonalization procedure and consists of the following steps (in the next section, we consider only the case $N_f + N_d = L$, which is the point of special interest for the mixed-valence phenomena):

- (i) Choose (randomly) a trial configuration $w = \{w_1, w_2, \dots, w_L\}$.
- (ii) Having w, U, U_{non} and E_f fixed, find all eigenvalues λ_k of h(w).
- (iii) Determine the ground-state energy $E(w) = \sum_{k=1}^{L-N_f} \lambda_k + E_f N_f$ of a particular f, electron configuration w by filling in the lowest $N_d = L - N_f$ one-electron levels, where N_f is fixed by w.
- (iv) Generate a new configuration w' by moving a randomly chosen electron to a new position which is also chosen at random.
- (v) Calculate the ground-state energy E(w'). If E(w') < E(w), the new configuration is accepted; otherwise w' is rejected.

Then the steps (ii)-(v) are repeated until the convergence for given parameters of the model is reached. Repeating this procedure for different values of E_f and $U_{\rm non}$, one can immediately study the dependence of the f-electron occupation number $N_f = \sum_i w_i^{\min}$ on the f-level position E_f (valence transitions) or the phase diagram of the model in the $n_f - U_{non}$ plane. To overcome the problem of local minima, the numerical calculations for each point in the phase diagram are performed for several (typically ten) independent runs, and thereby the accuracy of the method is considerably improved.

2476 H. Čenčariková, P. Farkašovský & M. Žonda

2. Results and Discussion

To examine the influence of the nonlocal Coulomb interaction $U_{\rm non}$ on groundstate properties of the one- and the two-dimensional FKM, we have performed an exhaustive numerical study of the model for weak (U = 0.5), intermediate (U = 2) and strong (U = 8) on-site Coulomb interactions and for a wide range of nonlocal Coulomb interactions $U_{\rm non}$. To determine the ground states of the model, we used the method of small-cluster exact-diagonalization calculations (up to L = 36 lattice sites) in combination with a well-controlled numerical method (up to L = 120 sites), described above. We have started our study with the one-dimensional case and Ubeing large, which are relatively simple for a description.

Firstly, we have studied the ground-state phase diagram of the model in the $n_f - u_{\text{non}}$ plane for $E_f = 0$ ($u_{\text{non}} = U_{\text{non}}/U$ changes from 0 to 1 with step 0.001). This phase diagram plays an important role in theoretical studies of the model also for $E_f \neq 0$. Indeed, the spectrum of h(w) does not depend on E_f and thus all nonzero E_f properties of the model can be directly calculated from the zero E_f phase diagram. For example, knowing the $n_f - u_{\text{non}}$ phase diagram (i.e., the ground-state configurations for each N_f and u_{non}) for $E_f = 0$, one can easily compute the E_f dependence of n_f (at fixed u_{non}), since only L configurations (instead



Fig. 1. $n_f - u_{non}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 24 and L = 30 in the strong interaction limit U = 8 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the one-dimensional exact-diagonalization results. The large (small) dots on the right side correspond to occupied (vacant) sites.

of the full set of 2^L configurations) must be examined numerically at each E_f point, and thereby the numerical calculations are considerably simplified. To reveal the finite-size effects on the ground states of the model, we have performed numerical calculations for three different clusters of L = 12, 24, 30 sites. The numerical results obtained for L = 24, 30 are displayed in Fig. 1. One can see that the ground-state phase diagrams depend on L only very weakly, and thus they can be used satisfactorily to represent the behavior of macroscopic systems. Moreover, the obtained numerical results clearly demonstrate that already relatively small changes of $u_{\rm non}$ can produce large changes in the ground state of f-electron distributions. Indeed, we have found that already values of $U_{\rm non}$ around 60 times smaller than $U(u_{non}^c = 0.015)$ are able to fully destroy the most homogeneous distributions of f electrons (which are the ground states of the conventional FKM in the strong coupling limit for all n_f). It is interesting that only two configuration types are stabilized above the critical value of nonlocal interaction, u_{non}^c . The first configuration type (w_h) is formed by the homogeneous distribution of 1100 and 10 clusters. The complete set of these configurations that are stable only in a very narrow region of $u_{\rm non}$ (for $1/3 < n_f < 2/3$) is listed in Fig. 1. The second type of configurations determined in the phase diagram of the FKM with nonlocal Coulomb interaction



Fig. 2. $n_f - u_{\text{non}}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 24 and L = 30 in the intermediate interaction limit U = 2 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the one-dimensional exact-diagonalization results. The large (small) dots on the right side correspond to occupied (vacant) sites.



Fig. 3. $n_f - u_{\text{non}}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 24 and L = 30 in the weak interaction limit U = 0.5 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the one-dimensional exact-diagonalization results. The large (small) dots on the right side correspond to occupied (vacant) sites.

in the strong coupling are the segregated configurations, which are preferred as a ground state for all n_f starting at $u_{\text{non}} = 0.016$.

In Figs. 2 and 3, we present the ground-state phase diagrams of the extended FKM for intermediate (U = 2) and weak (U = 0.5) interactions. One can see that the main feature of the phase diagram, found for U = 8, the nonlocal Coulomb interaction induced a transition from regular f-electron distributions to the phase segregated distributions, which also holds for smaller values of U, although the phase boundaries of different ground-state configuration types are now not so obvious due to the finite-size effects. A detailed analysis of the phase diagram for intermediate couplings showed that besides the most homogeneous configurations, only three other configuration types enter into the ground-state phase diagram: the segregated configurations (\circ) , the weakly perturbed segregated configurations (\triangle) (see the right side of Fig. 2) and $w_h(N_f)$ distributions (+) (see the right side of Fig. 2). Contrary to U = 8, $w_h(N_f)$ configurations rarely occur at $n_f = 1/2$, while weakly perturbed segregated configurations (\triangle) are observed on relatively large $u_{\rm non}$ intervals. As shown in Fig. 3, in the weak interaction limit, the configurations w_h (+) fully vanish and the set of ground-state configurations is much richer. Besides the most homogeneous configurations (\cdot) and the segregated configurations

(°), we have determined a number of phase-separated configurations (denoted by

 \triangle). The complete list of these configurations is given on the right side of Fig. 3.

Since the ground states of the FKM with nonlocal Coulomb interaction consist of configurations which are different from the ground states of the conventional FKM, it is natural to expect that the nonlocal interaction will also change the conducting properties of the model. To verify this conjecture, the energy gap $\Delta = \lambda_{L-N_f+1} - \lambda_{L-N_f}$ at the Fermi level has been calculated for all interaction limits and several representative values of u_{non} . For the strong interaction (U = 8), we have selected $u_{non} = 0.005$, where the ground states are only the most homogeneous configurations (for all n_f) and $u_{non} = 0.02$, where the ground states are only the segregated configurations. This allows us to perform numerical calculations on large systems and practically exclude the finite-size effects. Results of numerical calculations are shown in Fig. 4. It is seen that in the strong coupling limit, the extended FKM exhibits an insulator behavior in the region which is the most homogeneous as well as segregated distributions, and so there is no insulator-metal transition induced by nonlocal interaction u_{non} . From this point of view, the situation looks more hopeful for intermediate and small values of U. For U = 2, we have chosen $u_{non} = 0.1$ and $u_{non} = 0.2$, and for U = 0.5, we have chosen $u_{non} = 0.005$ and $u_{\rm non} = 0.35$. The results of numerical calculation are displayed in Fig. 4. For smaller values of u_{non} ($u_{non} = 0.1$ for U = 2 and $u_{non} = 0.005$ for U = 0.5), the ground states coincide with ones of the conventional FKM and thus the energy gaps Δ also coincide with their conventional counterparts (the insulator character for U = 2 and the metal-insulator transition for U = 0.5). On the other hand, the energy gaps Δ for higher values of u_{non} ($u_{\text{non}} = 0.2$ for U = 2 and $u_{\text{non}} = 0.35$ for U = 0.5) rapidly decrease with increasing L, indicating the metallic character of the ground state for U = 2 as well as for U = 0.5. Thus, we arrive at the very important conclusion that the nonlocal Coulomb interaction can induce insulator-metal transition, even for the intermediate values of U.

In spite of the fact that the FKM is one of the simplest examples of an interacting fermionic system, the theoretical picture of valence transition remains uncertain in the framework of this model. Even in the existing literature on this model, different answers can be found to the fundamental question whether the FKM can describe both the discontinuous and the continuous changes of the felectron occupation number n_f as a function of the f-level energy E_f . It should be noted that this question is indeed crucial, since supposing that the external pressure shifts the energy level E_f , the valence changes observed in some rare-earth and transition-metal compounds (SmS, SmB₆, Ti₂O₃ and so on) could be understood as being purely electronic. Having the ground states for given U, U_{non} and N_f , we have tried to construct a comprehensive picture of valence transitions in the FKM with nonlocal interaction. Results of numerical calculations are shown in Fig. 5. A direct comparison with the conventional FKM⁷ reveals a general trend; namely, that the nonlocal interaction term considerably reduces the width of the valence



Fig. 4. n_f dependence of the energy gap Δ calculated for the three interaction limits (U = 8, U = 2 and U = 0.5) and selected values of $u_{\rm non}$. The calculations have been done on the extrapolated set of configurations (the most homogeneous/the segregated configurations) up to L = 2400, excluding the case U = 0.5 and $u_{\rm non} = 0.005$.



Fig. 5. Dependence of the *f*-electron occupation number n_f on the *f*-level position E_f for three interaction limits (U = 8, U = 2 and U = 0.5), depicted for selected values of $u_{\rm non}$. The calculations have been done on the extrapolated set of configurations (the most homogeneous/the segregated configurations) up to L = 2400, excluding the case U = 0.5 and $u_{\rm non} = 0.005$.

2482 H. Čenčariková, P. Farkašovský & M. Žonda

transition. It is seen that in the strong coupling limit, the extended FKM exhibits discontinuous valence transitions for both selected values of u_{non} . For $u_{non} = 0.005$, the valence transition exhibits two relevant discontinuous transitions: one from an integer valence ground state $n_f = 1$ to the intermediate valence state $n_f = 1/2$, and the other from $n_f = 1/2$ to $n_f = 0$. A detailed analysis showed that the increasing $u_{\rm non}$ leads to a reduction of the valence transitions and that the phase with intermediate valency gradually vanishes. A slightly different situation is observed for small and intermediate values of U. For U = 2 and the relatively small value of $u_{\rm non} = 0.1$, the character of the valence transition (the staircase structure) is not changed; however, its width is reduced similarly to U = 8. It was found that the structure of the valence transition corresponds to the most homogeneous configurations, with significant steps at $n_f = 1/i$ ($E_f > 0$) or $n_f = 1 - 1/i$ ($E_f < 0$), $i = 1, 2, \dots, L$ and only weakly depends on L. The significant effect of nonlocal Coulomb interaction on the valence transition is observed for $u_{non} = 0.2$, where the f-electron occupation number n_f changes continuously. As is shown in Fig. 5, the influence of nonlocal Coulomb interaction on the valence transition decreases with decreasing U. For U = 0.5 and $u_{non} = 0.005$, the valence transition of the extended FKM is almost identical with that of the conventional FKM, and consists of many intermediate phases. The stability regions of these intermediate phases are reduced with increasing u_{non} , and for sufficiently large u_{non} , the continuous behavior of the f-electron occupation number n_f is observed, similarly for U = 2. A detailed analysis that we have performed for a large set of u_{non} values showed that the continuous valence changes observed for U = 0.5 and U = 2 are connected with the appearance of segregated/separated configurations as the ground states. Thus, the phase boundary between these configurations and the most homogeneous/homogeneous ones is the boundary at which the continuous behavior sets in. Our numerical results showed that the spinless FKM with nonlocal Coulomb interaction is capable of describing all basic types of valence transitions observed experimentally in rareearth and transition-metal compounds (discontinuous integer-valence transitions, transitions consisting of several discontinuous intermediate-valence transitions, as well as continuous transitions). This indicates that the spinless FKM with nonlocal Coulomb interaction could yield the correct physics for describing these materials. However, to make definite conclusions, one should examine the model in higher dimensions.

For this reason, the same calculations have been performed in two dimensions, where our attention has been focused on a description of the basic types of charge ordering. To minimize the finite-size effects, the numerical calculations have been done on three different clusters of 4×4 , 6×6 and 8×8 sites. On the 4×4 cluster, the calculations were done by the exact-diagonalization method and on larger clusters, the approximative method described above was used.

As in the case of one dimension, we have started our two-dimensional studies with U = 8. The ground-state phase diagrams (calculated for $L = 6 \times 6$ and 8×8) are shown in Fig. 6. Comparing these phase diagrams with their one-dimensional counterparts. one can find obvious similarities. In both cases, the basic structure of the phase diagram depends on L only very weakly and consists of only three configuration types. Again, one can see that the relatively small values of nonlocal interaction lead to changes of ground-state configurations from the regular distributions (\cdot) to the segregated arrangements (\circ) straightforwardly, or through some *n*-molecular distributions (+) (usually diagonal *n* molecules but also a mixture of regular and diagonal two-molecular distributions). The typical examples of the nmolecular distributions (for $L = 8 \times 8$) are displayed on the right side of Fig. 6. While in one dimension, the area of these configurations is stable only at isolated points of $u_{\rm non}$ ($u_{\rm non} = 0.015$) and for $2/3 > n_f > 1/3$, in two dimensions, these phases persist for smaller n_f and on the wider u_{non} interval. On the other hand, it is interesting to note that the critical value of $u_{non}^c = 0.018$, above which all ground-state configurations are only the segregated phases, is almost identical with the 1D case ($u_{non}^c = 0.016$). Similarities between phase diagrams of the 1D and 2D cases can also be observed for intermediate and weak interactions. For both cases, one can see a transition from the ground states corresponding to $u_{non} = 0$ to



Fig. 6. $n_f - u_{non}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 36 and L = 64 in the strong interaction limit U = 8 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the two-dimensional approximative results. Three different regions of stability corresponding to the regular distributions, the phase-segregated distributions and the "other phases" are denoted as \cdot , \circ and +. Typical examples of ground states of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction from the area depicted by the symbol + are shown on the right side. The large (small) dots correspond to occupied (vacant) sites.



Fig. 7. $n_f - u_{\rm non}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 36 and L = 64 in the intermediate interaction limit U = 2 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the two-dimensional approximative results. Three different regions of stability corresponding to the regular distributions, the phase-segregated distributions and the "other phases" are denoted as \cdot , \circ and +. Typical examples of ground states of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction from the area depicted by the symbol + are shown on the right side. The large (small) dots correspond to occupied (vacant) sites.

the phase-segregated distributions, due to the nonlocal Coulomb interaction. The results of numerical computations are summarized in Figs. 7 and 8. For U = 2, the obtained results show that the ground-state phase diagram consists of three different configuration types, denoted as the regular distributions (\cdot), the phase-segregated distributions (\circ) and the other types (+), including many *n*-molecular distributions (usually arranged to the "ladders" or to the blocks). The typical examples of these distributions (for $L = 8 \times 8$) are displayed on the right side of Fig. 7. Similarly, in the weak interaction limit, u_{non} prefers only a few types of ground-state configurations. We again observed the regular distributions (\cdot), the phase-segregated distributions (\circ) and some specific arrangements (+), discussed below. As shown in Fig. 8, the critical value of u_{non} , above which the phase-segregated configurations are the ground states (for all n_f), shifts to the higher values of u_{non} . On the other hand, the critical value of u_{non} , where the ground states of the conventional FKM are changed to the other ones, is already observed for $u_{non} \sim 0.05$ (for $L = 8 \times 8$).

Nonlocal Coulomb Interaction and Falicov-Kimball Model 2485



Fig. 8. $n_f - u_{non}$ ground-state phase diagrams of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction for L = 36 and L = 64 in the weak interaction limit U = 0.5 (calculated for $n_f + n_d = 1$); the two-dimensional approximative results. Three different regions of stability corresponding to the regular distributions, the phase-separations and the "other phases" are denoted as \cdot , \circ and +.

Between these two boundaries, one can find various f-electron distributions (see Fig. 9). In particular, there exist the regular n molecules, n-molecular "ladders," mixtures of chessboard structure and phase-segregated distributions, some periodic structures, and stripe formations. This clearly shows that the nonlocal interaction can stabilize various types of inhomogeneous charge ordering in the strongly correlated electron systems.

Thus, we can conclude that the nonlocal Coulomb interaction term plays the crucial role in the description of the ground-state properties of the spinless FKM. The nonzero values of u_{non} substantially change the *f*-electron distributions, the valence transitions, as well as the conducting properties of the model (in comparison with the conventional FKM). It was found that the nonlocal Coulomb interaction stabilizes the segregated phases for all interaction limits, and generates various types of inhomogeneous charge ordering, including axial and diagonal stripes. Moreover, it was found that the small values of u_{non} can induce large changes of the *f*-electron occupancy, and these changes can be continuous as well as discontinuous. However, the most important result is that the nonlocal Coulomb interaction can induce

L=8x8,U=0.5,N _f =8	L=8x8,U=0.5,N _f =9	L=8x8,U=0.5,N _f =14
.
L=8x8,U=0.5,N _f =17	L=8x8,U=0.5,N _f =19	L=8x8,U=0.5,N _f =27
.

Fig. 9. Typical examples of ground states of the spinless FKM extended by nonlocal Coulomb interaction from the area depicted by the symbol +. The large (small) dots correspond to occupied (vacant) sites.

insulator-metal transitions in the FKM also at intermediate values of U. These results clearly show that the nonlocal Coulomb interaction strongly influences the ground-state properties of the FKM, and so it should not be neglected in the correct description of real materials with correlated electrons.

Acknowledgments

This work was supported by the Slovak Grant Agency (VEGA) under Grant 2/7057/27 and the Slovak Research and Development Agency (APVV) under Grant LPP-0047-06. H. C. acknowledges the support of the Stefan Schwartz Foundation.

References

- A. Jayaraman, Valence changes in compounds, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 2, eds. K. A. Gschneider and L. R. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979).
- D. L. Khomskii, Electronic phase transitions and the problem of mixed valence, in Quantum Theory of Solids, ed. I. M. Lifshitz (Mir, Moscow, 1982).
- 3. G. Czycholl, Phys. Rep. 143, 277 (1986).
- 4. L. M. Falicov and J. C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- 5. J. Freericks and V. Zlatic, Rev. Mod. Phys. 75, 1333 (2003).
- 6. Ch. Gruber and M. Macris, Helv. Phys. Acta B 69, 851 (1996).

Nonlocal Coulomb Interaction and Falicov-Kimball Model 2487

- 7. P. Farkašovský, Phys. Rev. B 51, 1507 (1995).
- 8. P. Farkašovský, Phys. Rev. B 52, R5463 (1995).
- 9. P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54, 7865 (1996).
- 10. P. Farkašovský, Z. Phys. B 102, 91 (1997).
- 11. P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54, 11261 (1996).
- 12. P. Farkašovský, Z. Phys. B 104, 147 (1997).
- 13. J. K. Freericks and V. Zlatic, Phys. Rev. B 58, 322 (1998).
- 14. R. Lemanski, J. K. Freericks and G. Banach, Phys. Rev. Lett. 89, 196403 (2002).
- 15. V. Derzhko and J. Jedrzejewski, Physica A 328, 449 (2003).
- 16. R. Lemanski, J. K. Freericks and G. Banach, J. Stat. Phys. 116, 699 (2004).
- 17. R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005).
- 18. R. Lemanski, Phys. Status Solid: B 242, 409 (2005).
- 19. P. Farkašovský and H. Čenčariková, Eur. Phys. J. B 47, 517 (2005).
- 20. J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 276, 238 (1963).
- 21. J. E. Hirsch, *Physica C* **158**, 236 (1989).
- 22. J. Wojtkiewicz and R. Lemanski, Phys. Rev. B 64, 233103 (2001).
- 23. H. Čenčariková and P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 18, 357 (2004).
- 24. H. Čenčariková and P. Farkašovský, Phys. Status Solid: B 242, 2061 (2005).
- 25. P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).



Charge and magnetic order in the spin-one-half Falicov–Kimball model with Hund coupling in two dimensions

Hana Čenčariková*, Pavol Farkašovský, Natália Tomašovičová, and Martin Žonda

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonová 47, 040 01 Košice, Slovakia

Received 20 February 2008, revised 11 June 2008, accepted 19 June 2008 Published online 8 August 2008

PACS 71.27.+a, 71.28.+d, 75.10.Lp

* Corresponding author: e-mail hcencar@saske.sk

The spin-one-half Falicov–Kimball model with spindependent on-site interaction between localized (f) and itinerant (d) electrons is studied by small-cluster exact-diagonalization calculations and a well-controlled approximative method in two dimensions. The results obtained are used to categorize the ground-state configurations according to common features (charge and spin ordering) for all f- and d-electron concentrations (n_f and n_d) on finite square lattices. It is shown that only a few configuration types form the basic structure of the charge phase diagram in the $n_f - n_d$ plane. In particular, the largest regions of stability correspond to the phase segregated configurations, the axial striped configurations and configurations that can be considered as mixtures of chessboard configurations and the full (empty) lattice. Since the magnetic phase diagram is much richer than the charge phase diagram, the magnetic superstructures are examined only at selected values of *f*- and *d*-electron concentrations.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The interplay between charge and spin degrees of freedom in strongly correlated systems has triggered enormous interest in recent years due to the rich variety of charge and spin orderings found in some rareearth and transition-metal compounds. Charge and spin superstructures have been observed, for example, in doped niclate [1], cuprate [2] and cobaltate [3] materials, some of which constitute materials that exhibit high-temperature superconductivity. One of the simplest models suitable to describe charge-ordered phases in interacting electron systems is the Falicov-Kimball model (FKM) [4]. Indeed, it was shown that the simplest version of this model (the spinless FKM) already exhibits an extremely rich spectrum of charge ordered solutions, including various types of periodic, phase-separated and striped phases [5, 6]. However, the spinless version of the FKM, although nontrivial, is not able to account for all aspects of real experiments. For example, many experiments show that a charge superstructure is accompanied by a magnetic superstructure [1, 2, 7]. In order to describe both types of ordering in the unified picture, a simple model based on a generalization of the spin-one-half FKM with an anisotropic, spin-dependent interaction that couples the localized and itinerant subsystems was proposed [8]. Thus the model Hamiltonian can be written as

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^{+}_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} f^{+}_{i\sigma} f^{+}_{i\sigma} d^{+}_{i\sigma'} d_{i\sigma'}$$
$$+ J \sum_{i\sigma\sigma} (f^{+}_{i-\sigma} f_{i-\sigma} - f^{+}_{i\sigma} f_{i\sigma}) d^{+}_{i\sigma} d_{i\sigma} , \qquad (1)$$

where $f_{i\sigma}^{+}$, $f_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators for an electron of spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ in the localized state at lattice site *i* and $d_{i\sigma}^{+}, d_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators of the itinerant electrons in the d-band Wannier state at site *i*.

The first term of (1) is the kinetic energy corresponding to quantum-mechanical hopping of the itinerant *d*-electrons between sites *i* and *j*. These intersite hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if *i* and *j* are the nearest neighbours and zero otherwise (in the following all parameters are measured in units of *t*). The second term represents the on-site Coulomb interaction between the *d*-band electrons with density

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



 $n_d = N_d/L = 1/L \sum_{i\sigma} d^+_{i\sigma} d_{i\sigma}$ and the localized *f*-electrons with density $n_f = N_f/L = 1/L \sum_i f^+_{i\sigma} f_{i\sigma}$, where *L* is the

number of lattice sites. The third term is the above mentioned anisotropic, spin-dependent local interaction of the Ising type between the localized and itinerant electrons that reflects the Hund's rule force. Moreover, it is assumed that the on-site Coulomb interaction between *f*-electrons is infinite and so the double occupancy of *f*-orbitals is forbidden.

Since the *f*-electron occupation number $f_{i\sigma}^{+}f_{i\sigma}$ of each site *i* still commutes with the Hamiltonian (1), the *f*-electron occupation number is a good quantum number, taking only two values: $w_{i\sigma} = 1$ or 0, according to whether or not the site *i* is occupied by the localized *f*-electron. Now the Hamiltonian (1) can be written as

$$H = \sum_{ij\sigma} h_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} , \qquad (2)$$

where $h_{ij} = t_{ij} + (Uw_i + Jw_{i-\sigma} - Jw_{i\sigma}) \delta_{ij}$. Thus for a given *f*-electron configuration $w = \{w_1, w_2, ..., w_L\}$, the Hamiltonian (2) is the second-quantized version of the singleparticle Hamiltonian h(w), so the investigation of the model (2) is reduced to the investigation of the spectrum of h for different configurations of f-electrons. This can be performed exactly, over the full set of f-electron distributions (including their spins), or approximatively, over the reduced set of *f*-electron configurations. Here we use a combination of both numerical methods. The same procedure has been used already in our previous paper [9] to study the ground-states of the extended FKM in one dimension. In the mentioned paper we have also presented some preliminary results concerning the ground states of the model in two dimensions. These results revealed that the extended FKM with spin-dependent interaction between f- and d-electrons can describe various types of charge and magnetic superstructures. In the present paper we try to construct the comprehensive phase diagram (in the $N_f - N_d$ plane) of the extended FKM in two dimensions. We supply our studies by a detailed finite-size scaling analyses in order to minimize the influence of finitesize effects on the ground-state properties of the model. Here we consider only the case of strong Coulomb interactions (U = 4), since the one-dimensional studies showed that the influence of the Hubbard interaction (between d-electrons) on ground-states of the model Hamiltonian (2) can be neglected in this limit. At the end of this paper we specify precisely conditions under which this term can be neglected in two dimensions.

2 Results and discussion To construct the comprehensive picture of charge and magnetic ordering in the extended FKM in two dimensions, the complete phase diagram of the model in the $N_f - N_d$ plane has been calculated point by point for all even number of N_f and N_d . Of course, such a procedure demands a considerable amount

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

of CPU time, that imposes severe restrictions on the size of clusters that can be studied numerically $(L = 8 \times 8)$. First we have concerned our attention on the problem of charge ordering. In Fig. 1 we present results of our numerical calculations obtained for U = 4 and J = 0.5 in the form of the skeleton phase diagram. One of the most interesting observations is that the phase diagram consists of only a few configuration types, although the total number of possible configurations increases very rapidly with the cluster size L as 3^{L} . In particular, we have detected 5 different charge configuration types, and namely: (a) the segregated configurations, where *f*-electrons clump together, (b) the n-molecular phases, which have been observed only for small N_d and small N_f , (c) the axial stripes, (d) the regular phases (stable only in isolated points) and mixtures of regular (usually chessboard) phases and empty/full lattice accompanied by (e) the miscellaneous configurations. The typical examples corresponding to these configuration types are depicted in the lower part of Fig. 1. As one can see the largest stability regions correspond only three con-



Figure 1 Skeleton phase diagram of the two-dimensional spinone-half FKM extended by spin-dependent interaction calculated for $L = 8 \times 8$, U = 4 and J = 0.5. (a) The segregated configurations, (b) the *n*-molecular phases, (c) the axial stripes, (d) the regular phases, the mixtures of regular phases and full/empty lattice and (e) the miscellaneous phases. Lower part: the typical examples of ground states of the model. Large dots: sites occupied by *f*-electrons, small dots: vacant sites.

www.pss-b.com

Original

Paper

2595

N _f =32,N _d =16	N _f =32,N _d =16	N _f =32,N _d =110	N _f =32,N _d =112
			$\begin{array}{c} \bullet\\ $
	N _f =32,N _d =114	N _f =32,N _d =116	N _f =32,N _d =120
	$\begin{array}{c} \bullet\\ $		$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$
N _f =32,N _d =40	N _f =32,N _d =40	N _f =32,N _d =88	N _f =32,N _d =96
			$\begin{array}{c} & \land & \lor \land & \lor \land & \lor \land \\ & \land & \land & \land & \land & \land \\ & \land & \land & \land &$
N _f =36,N _d =62	N _f =36,N _d =62	N _f =36,N _d =64	
	$\begin{array}{c} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet &$	· A · V · A · A · A A · A · V · · A A A · A · V · · V · A A · A · V · · V · A A · A · A · V · A A · A · A · V · A A · V · A	

Figure 2 Several spin distributions with common charge pattern depicted on $L = 8 \times 8$ cluster. To visualize spin distributions we use \triangle for the up spin electrons and \forall for the down spin electrons.

figuration types, and namely, the segregated configurations and the axial stripes, which fill the left and right side of the phase diagram and the regular phases/mixtures of regular phases and empty (full) lattice localized at the central part of the skeleton phase diagram. Moreover, it was found that the homogeneous *f*-electron distributions (*f*-electrons are distributed as far away from each other as possible) are the ground states only in the region d and only in isolated points, while in the rest part of the phase diagram the inhomogeneous distributions (the segregated phases, the axial stripes, the n-molecular phases) are preferred. This result is very valuable since in the past years a strong interest in the experimental and theoretical studies of strongly correlated systems was focused on the physics that leads to an inhomogeneous ordering, especially to an inhomogeneous charge stripe order due to the observation of such ordering in doped niclate and cuprate materials some of which exhibit high-temperature superconductivity. From the theoretical point of view, the presented skeleton phase diagram clearly demonstrates that this relatively simple model (generalized two-dimensional FKM) can describe such inhomogeneous stripe ordering. Moreover, it was shown that the stability area of stripes is relatively large and, in addition, includes both physically interesting conditions $N_f + N_d = L$ and $N_f + N_d = 2L$.

Let us now turn our attention on the second problem, and namely, the problem of spin ordering. We have found, that although the charge phase diagram of the generalized two-dimensional FKM is rather simple, the spectrum of

www.pss-b.com

magnetic solutions is very rich. As demonstrated in Fig. 2, the one charge distribution could have many different spin configurations and therefore the exact classification is very difficult. Moreover, in the two-dimensional case the finite size effects on spin orderings are still large for clusters with $L \le 64$, and thus we were not able to construct definitive picture of magnetic phase diagram for all N_f and N_d . For this reason we have focused our attention on the physically the most interesting cases mentioned above, and namely, $N_f + N_d = L$ and $N_f + N_d = 2L$, where exhaustive studies have been performed. To minimize the finite size effects we have studied the set of finite clusters of $L = 6 \times 6$, 8×8 , 10×10 , 12×12 , 16×16 , 18×18 and 20×20 sites.

We have started our study with the case $N_f + N_d = 2L$, which is slightly simple for a description. As shown in Fig. 3 the ground states for $N_f + N_d = 2L$ are antiferromagnetic (AF) with alternating pattern, where the electrons (for $n_f < 1/2$) or holes (for $n_f > 1/2$) form the axial distributions. Our calculations showed that these inhomogeneous stripe distributions are stable for large Coulomb interactions, while decreasing U leads to their destruction and prefers the homogeneous electron arrangement (see Fig. 4).

	n _f =1/16	n _f =1/8	n _f =1/4	n _f =1/2	n _f =3/4
L=8x8	***		▼△▼△▼△▼△		
	n _f =7/8	n _f =15/16			
	n _f =1/10	n _f =1/5	n _f =1/2	n _f =4/5	n _f =9/10
L=10x10	ťťťťťÅ	₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩		XXXXXXXXXX XXXXXXXXX XXXXXXXXXX XXXXXXX	
	n _f =1/12	n _f =1/8	n _f =1/6	n _f =1/4	n _f =1/3
L=12x12	Å y å y å y å y å	₩Ċ₩Ċ₩Ċ	₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ	⋏₩⋏₩⋵₩⋵₩⋵₩ ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩Ċ₩	⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏ ⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠⋏⋠ ⋠⋏⋠⋏⋞⋏⋞⋏⋠⋏
	n _f =1/2	n _f =2/3	n _f =3/4	n _f =5/6	n _f =7/8
		ŔĠŔĠXĠXĠXĠXĠ XĠXĠXĠXĠXĠ XĠXĠXĠXĠXĠX XĠXĠXĠXĠX			
	n _f =11/12				

Figure 3 Typical ground-state configurations of the twodimensional generalized FKM obtained for selected values of n_f on finite clusters of $L = 8 \times 8$, $L = 10 \times 10$ and $L = 12 \times 12$ sites at U = 4, J = 0.5 and $n_f + n_d = 2$.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



2596

H. Čenčariková et al.: Charge and magnetic order in the spin-one-half Falicov–Kimball model

n,=1/8

n_f=1/4

n_f=1/2

n_f=3/4

U=4, L=8x8, n _f =1/4	U=4, L=12x12, n _f =1/4	U=4, L=16x16, n _f =1/4		n _f =1/16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		⋵⋠⋵⋠⋵⋠⋵⋠⋵⋠⋵⋠⋵⋠⋵	L=8x8	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •
· · · · · · · · ·				n _f =7/8
$\land \checkmark \land \checkmark \land \checkmark \land \checkmark$		₩ ∆₩∆₩∆₩∆₩∆₩∆₩∆		
U=2, L=8x8, n _f =1/4	U=2, L=12x12, n _f =1/4	U=2, L=16x16, n _f =1/4		******
· · · • • · · △ ·	$\underline{X}::\underbrace{\downarrow}: \stackrel{\wedge}{\leftarrow}:\underbrace{\downarrow}: \stackrel{\wedge}{\leftarrow}: \underbrace{\downarrow}: \stackrel{\wedge}{\leftarrow}:$			n _f =1/10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			L=10x10	
$\cdot \land \cdot \cdot \cdot \cdot \checkmark \checkmark \cdot$	\vdots X \vdots \downarrow A \vdots \downarrow A	X: X		n _f =1/12
U=4, L=8x8, n _f =1/8	U=4, L=12x12, n _f =1/8	U=4, L=16x16, n _f =1/8	L=12x12	
· · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		^^^^
				n _f =1/2
$\begin{array}{c} \cdot & \cdot & \cdot \\ \land & \checkmark & \land & \checkmark & \land & \checkmark & \land & \checkmark \\ \land & \checkmark & \land & \checkmark & \land & \checkmark & \land & \checkmark \\ \end{array}$				
		₩ Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă₩Ă		
				n _f =11/12
U=2, L=8x8, n _f =1/8	U=2, L=12x12, n _f =1/8	U=2, L=16x16, n _f =1/8		
$\begin{array}{c} \cdot \land \cdot \cdot \cdot \checkmark \bullet \cdot \cdot \\ \cdot \checkmark \bullet \cdot \cdot \land \land \bullet \cdot \cdot \end{array}$	$\underline{X}:\ldots \underline{X}:\ldots \underline{X}:\ldots$:X:::X:::X:::X::		
	· · x · · · x · · · x ·	\vdots \vdots X \vdots X \vdots X \vdots X \vdots X		
· · · <u>A</u> · · · · ·		:X:::X:::X:::X::	Figure	5 Typ
· · · · · · · · ·	X X X	: : : X : : : X : : : X : : : X	dimens on fini	te cluste



Figure 4 Ground-state configurations of the two-dimensional generalized FKM obtained for different U (U = 4 and U = 2) and $n_f (n_f = 1/4, n_f = 1/8 \text{ at } n_f + n_d = 2)$.

From the skeleton phase diagram we know that the condition line $N_f + N_d = L$ lies in the axial stripe area, but in comparison with the previous case the situation is fully different. The first fundamental difference is that for sufficiently small *f*-electron concentrations n_f the ground state could be ferromagnetically (F) ordered (see Fig. 5). The second one is, that although with increasing *f*-electron concentration the ground states are the AF, these AF arrangements are formed by F ordered clusters (domains). In addition, for $n_f = 1/4$ and $n_f = 1/3$ ($L \ge 144$) a new type of stripes (known as the ladders) is occurred. And finally, a detailed analyses showed that there exists a critical *f*-electron concentration $n_f^c \sim 1/4$ bellow which the ground-states are phase separated.

To verify the ability of our method to describe groundstate properties of macroscopic systems we have performed similar calculations for U = 8 and several values of n_f and n_d ($n_f = 3/4$, $n_d = 1/2$; $n_f = 2/3$, $n_d = 2/3$; $n_f = 1/2$, $n_d = 1$; $n_f = 1/3$, $n_d = 4/3$; $n_f = 1/4$, $n_d = 3/2$) for which there exist the numerical results obtained in the thermodynamic limit ($L \rightarrow \infty$) using the method of restricted phase

Figure 5 Typical ground-state configurations of the twodimensional generalized FKM obtained for selected values of n_f on finite clusters of $L = 8 \times 8$, $L = 10 \times 10$ and $L = 12 \times 12$ sites at U = 4, J = 0.5 and $n_f + n_d = 1$.

diagrams [8]. The numerical results for ground-state configurations obtained by these two different approaches are compared in Fig. 6. It is seen that both methods yield the same results for the charge distributions of *f*-electrons, but differ in a prediction of spin distributions (except the case $n_f = 1/2$). To check the stability of our solutions we have performed numerical calculations also for $L = 12 \times 12$, 16×16 and 18×18 clusters. The results obtained are shown in Fig. 7 and they clearly demonstrate that ground states found for $L = 8 \times 8$ cluster hold also on much higher clusters. This fact allows us to extrapolate our numerical results to the thermodynamic limit, where they can be directly compared with the Lemanski's results. This comparison shows (see Fig. 8) that our method yields in all cases the lower energy in the thermodynamic limit $(L \rightarrow \infty)$ than the Lemanski's approach. Moreover, a comparison of our and Lemanski's ground states (Fig. 6) provides a direct explanation of this discrepancy, and namely, that the unit cells used in Ref. [8] are too small to describe correctly the spin distributions.

Although we have presented here only the basic types of charge and magnetic superstructures they clearly demonstrate an ability of the model to describe different types

2597

phys. stat. sol. (b) 245, No. 11 (2008)

P1 a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b a b 	$\begin{array}{c} \textbf{D2} \\ n_f = 2/3, n_d = 2/3 \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet$	D3 n=1/2, n=1 	$\begin{array}{c} \textbf{D4} \\ n_f = 1/3, n_d = 4/3 \\ \cdot & \land & \cdot & \land \\ \cdot & \land & \land & \land \\ \cdot & \land & \land & \land \\ \cdot & \land & \land & \land \\ \cdot & \land & \cdot & \land \\ \cdot & \land & \cdot & \land \\ \cdot & \cdot & \land & \land \\ \cdot & \cdot & \circ & \circ \\ \cdot & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \cdot & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ &$	n _f =1/4, n _d =3/2
D1 ' n=3/4, n =1/2 	D2' n _f =2/3, n _d =2/3 • ▼ • • △ △ • ▼ • • △ △ • ▼ • △ △ • ▼ • △ △ • ▼ • △ △ • ▼ • △	D3' n=1/2, n=1 	$\begin{array}{c} \textbf{D4}'\\ n_f=1/3, n_d=4/3\\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet\\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet\\ \cdot & \cdot & \cdot & \bullet\\ \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet\\ \cdot & \cdot & \bullet & \cdot & \bullet\\ \cdot & \bullet & \cdot & \bullet & \bullet\\ \cdot & \bullet & \cdot & \bullet & \bullet \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathbf{D5'}\\ \mathbf{n_f}=1/4, \mathbf{n_d}=3/2\\ \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta}\\ \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta}\\ \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta}\\ \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \\ \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Delta} \end{array}$

Figure 6 Ground-state configurations of the two-dimensional spin-1/2 FKM for U = 8 and four different pairs of n_f and n_d obtained by two different approaches: the method of restricted phase diagrams [8] (D1, D2, D3, D4 and D5) and our numerical method (D1', D2', D3', D4' and D5'). The shaded region in the lower left corner shows the unit cell, and line segments show the translation vectors that are used to tile the two-dimensional plane.

of charge and magnetic ordering. This opens an alternative route for understanding of formation an inhomogeneous charge/magnetic order in strongly correlated electron systems. In comparison to previous studies of this phenomenon based on the Hubbard [10] and t-J model [11], the study within the generalized spin-one-half FKM has one essential advantage and namely that it can be performed in a controllable way (due to the condition $[f_{i\sigma}^+f_{i\sigma}, H]=0$), and in addition it allows easily to incorporate and examine effects of various factors (e.g., an external magnetic field, nonlocal interactions, etc.) on formation of charge and magnetic superstructures.

Of course, one can ask if these results persist also in the more realistic situations when additional interaction terms are included into the Hamiltonian (2). From the major interaction terms that come into account for the interacting d- and f-electron subsystems only the Hubbard type

D1′	D2′	D4′	D5′
L=8x8 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	L=6x6 A · · · · · · · · A A · · · · · · · · A A · · · · · · · A A · · · · · · · · · · · ·	L=6x6 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	L=8x8 • • • • • • • • • • • • • • • • • •
L=12x12	L=12x12	L=12x12	L=12x12
	$\begin{array}{c} A & A & A & A & A & A & A & A & A & A $		
L=16x16	L=18x18	L=18x18	L=16x16

Figure 7 Ground-state configurations of the two-dimensional spin-1/2 FKM calculated for the same U, n_f and n_d values as in Fig. 6 on different clusters of $L = 8 \times 8$, 12×12 and 16×16 sites.

www.pss-b.com



Figure 8 Difference between our and the Lemanski's ground-state energies as a function of 1/*L* calculated for the extrapolated configurations corresponding to D1', D2', D4', D5' and D1, D2, D4, D5 phases. The lines are only guides to the eye.

interaction $U_{dd} \sum d_{i\uparrow}^+ d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^+ d_{i\downarrow}$ between the spin-up and

spin-down d-electrons has been omitted in the Hamiltonian (2). In work [8] Lemanski presents a simple justification for the omission of this term, based on an intuitive argument: the longer time electrons occupy the same site, the more important becomes interaction between them. According to this rule the interaction between the itinerant d-electrons (U_{dd}) is smaller than the interaction between the localized $\widetilde{f}\mbox{-electrons}\,(U_{\rm f\!f})$ as well as smaller than the spin-independent interaction between the localized and itinerant electrons. Here we specify more precisely conditions when this term can be neglected. To determine the effects of U_{dd} interaction on the ground-states of the spinone-half FKM with spin-dependent interaction (J = 0.5) in two-dimensions the exhaustive studies of the ground-state phase diagram of the model (in the $n_f - U_{dd}$ plane) have been performed. Of course, an inclusion of the U_{dd} term makes the Hamiltonian (2) intractable by methods used for the conventional spin-one-half/spinless FKM and thus it was necessary to use other numerical methods. Here we used the Lanczos method [12] to study exactly the ground states of the spin-one-half FKM generalized with U_{dd} interaction between the spin-up and spin-down d-electrons. Such a procedure demands in practice a considerable amount of CPU time, which imposes severe restrictions on the size of clusters that can be studied within the exactdiagonalization method. For this reason we were able to investigate exactly only the clusters up to L = 10. The results of numerical calculations obtained for U = 4 are summarized in Fig. 9 in the form of $n_f - U_{dd}$ phase diagram (the half-filled band case $n_f + n_d = 1$ is considered). One can see that the ground-state configuration $w^0(N_f)$ found for $U_{dd} = 0$ persists as a ground state up to relatively

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



2598



Figure 9 Ground-state phase diagram of the spin-one-half FKM extended by the Hubbard interaction between the itinerant electrons calculated for U = 4 and J = 0.5 on small finite cluster of L = 10 sites. Below U_{dd}^c the ground states are the ground-state configurations of the conventional spin-one-half FKM ($U_{dd} = 0$). Above U_{dd}^c these ground states become unstable. The two-dimensional exact diagonalization results.

large values of U_{dd} ($U_{dd}^c \sim 3.5$), revealing small effects of the U_{dd} term on the ground states of the model in the strong U interaction limit. For this reason our numerical calculations have been done exclusively for large U.

In conclusion, we have used a combination of smallcluster exact diagonalization calculations and a wellcontrolled numerical method to study the ground-state properties of the spin-one-half FKM extended by spindependent on-site interaction between localized and itinerant electrons in two dimensions. The results obtained have been used to construct the comprehensive picture of charge and spin ordering in this model. It was shown that only a few configuration types form the basic structure of the charge phase diagram in the $N_f - N_d$ plane. In particular, the largest regions of stability correspond to the phase segregated configurations, the axial striped configurations and configurations that can be considered as mixtures of chessboard configurations and the full (empty) lattice. Moreover, it was found that the model exhibits a rich spectrum of magnetic solutions including various types of ferro- and antiferromagnetically ordered phases.

Acknowledgement This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under Grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under Grant LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- [1] C. H. Chen, S.-W. Cheong, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. 71, 2461 (1993).
 - J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan, and J. E. Lorenzo, Phys. Rev. Lett. **73**, 1003 (1994); Phys. Rev. B **52**, 3581 (1995).
 - V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, and G. Shirane, Phys. Rev. B 51, 12742 (1995).
- J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature (London) **375**, 561 (1995); Phys. Rev. B **54**, 7489 (1996); Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997).
 - H. A. Mook, P. Dai, and F. Dogan, Phys. Rev. Lett. 88, 097004 (2002).
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997).
 - K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, and T. Sasaki, Nature (London) **422**, 53 (2003).
- [4] L. M. Falicov and J. C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [5] R. Lemanski, J. K. Freericks, and G. Banach, Phys. Rev. Lett. 89, 196403 (2002); J. Stat. Phys. 116, 699 (2004).
- [6] P. Farkašovský, H. Čenčariková, and N. Tomašovičová, Eur. Phys. J. B 45, 479 (2005).
- [7] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiya, and A. N. Lavrov, Phys. Rev. Lett. 88, 137005 (2002).

C. Howald, H. Eisaki, N. Kaneko, M. Greven, and A. Kapitulnik, Phys. Rev. B **67**, 014533 (2003).

- [8] R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005).
- [9] P. Farkašovský and H. Čenčariková, Eur. Phys. J. B 47, 517 (2005).
- [10] A. M. Oles, Acta Phys. Pol. B **31**, 2963 (2000).
- J. Frohlich and D. Ueltschi, J. Stat. Phys. **118**, 973 (2005). [11] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and H. Q. Lin, Phys. Rev. Lett.
 - 64, 475 (1990). L. P. Pryadko, S. A. Kivelson, and D. W. Hone, Phys. Rev. Lett 80, 5651 (1998)
 - S. R. White and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **80**, 1272 (1998); Phys. Rev. Lett. **81**, 3227 (1998); Phys. Rev. B **60**, R753 (1999); Phys. Rev. B **61**, 6320 (2000).
- [12] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. 66, 763 (1994).

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Proceedings of the European Conference "Physics of Magnetism" (PM'08), Poznań 2008

Ground States of the Spin-One-Half Falicov–Kimball Model with Hund's Rule Coupling in Two Dimensions

H. Čenčariková, P. Farkašovský, N. Tomašovičová

and M. Žonda

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences

Watsonová 47, 040 01 Košice, Slovakia

The spin-one-half Falicov–Kimball model with spin-dependent on-site interaction between localized (f) and itinerant (d) electrons is studied by small-cluster exact-diagonalization calculations and a well-controlled approximative method in two dimensions. The results obtained are used to categorize the ground-state configurations according to common features (charge and spin ordering) for all f and d electron concentrations $(n_f \text{ and } n_d)$ on finite square lattices. It is shown that only a few configuration types form the basic structure of the charge phase diagram in the $n_f - n_d$ plane. In particular, the largest regions of stability correspond to the phase segregated configurations and configurations that can be considered as mixtures of chessboard configurations and the full (empty) lattice. Since the magnetic phase diagram is much richer than the charge phase diagram, the magnetic superstructures are examined only at selected values of f and d electron concentrations.

PACS numbers: 75.10.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d

1. Introduction

The interplay between charge and spin degrees of freedom in strongly correlated systems has attracted an enormous interest in recent years due to the rich variety of charge and spin orderings found in some rare-earth and transition-metal compounds. Charge and spin superstructures have been observed, for example, in doped niclate [1], cuprate [2] and cobaltate [3] materials some of which constitute materials that exhibit high-temperature superconductivity. In order to describe both types of ordering in the unified picture, a simple model based on a generalization of the spin-one-half Falicov–Kimball model (FKM) with an anisotropic, spin-dependent interaction that couples the localized and itinerant subsystems was proposed [4]. Thus the model Hamiltonian can be written as

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} f^+_{i\sigma} f_{i\sigma} d^+_{i\sigma'} d_{i\sigma'} + J \sum_{i\sigma} (f^+_{i-\sigma} f_{i-\sigma} - f^+_{i\sigma} f_{i\sigma}) d^+_{i\sigma} d_{i\sigma},$$
(1)

where $f_{i\sigma}^+$ ($f_{i\sigma}$) are the creation (annihilation) operators for an electron of spin $\sigma = \uparrow$ and \downarrow in the localized state at lattice site *i* and $d_{i\sigma}^+(d_{i\sigma})$ are the creation (annihilation) operators of the itinerant electrons in the *d*-band Wannier state at site *i*. The first term of (1) is the kinetic energy corresponding to quantum-mechanical hopping of the itinerant *d* electrons between sites *i* and *j*. These intersite hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if *i* and *j* are the nearest neighbors and zero otherwise (in the following all parameters are measured in units of t). The second term represents the on--site Coulomb interaction between the *d*-band electrons with density $n_d = N_d/L = \frac{1}{L} \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ and the localized f electrons with density $\tilde{n}_f = N_f/L = \frac{1}{L} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma}$, where L is the number of lattice sites. The third term is the above mentioned anisotropic, spin-dependent local interaction of the Ising type between the localized and itinerant electrons that reflects the Hund rule force. Moreover, it is assumed that the on-site Coulomb interaction between f electrons is infinite and so the double occupancy of f orbitals is forbidden. Since the f-electron occupation number $f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma}$ of each site *i* still commutes with the Hamiltonian (1), the *f*-electron occupation number is a good quantum number, taking only two values: $w_{i\sigma} = 1$ or 0, according to whether or not the site i is occupied by the localized f electron. Therefore, the Hamiltonian (1) can be written as $H = \sum_{ij\sigma} h_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma}$, where $h_{ij} = t_{ij} + (Uw_i + Uw_j)$ $Jw_{i-\sigma} - Jw_{i\sigma})\delta_{ij}$. Thus for a given f-electron configuration $w = \{w_1, w_2, \dots, w_L\}$, the Hamiltonian H is the second-quantized version of the single-particle Hamiltonian h(w), so the investigation of the model is reduced to the investigation of the spectrum of h for different configurations of f electrons. This can be performed exactly, over the full set of f-electron distributions (including their spins), or approximatively, over the reduced set of f-electron configurations [5]. Here we use a combination of both numerical methods. The main goal for performing these calculations was to construct the comprehensive phase diagram of the spin-1/2 FKM in two dimensions.

(101)

The second goal of our numerical study was to verify the stability of obtained results in the thermodynamic limit by comparing our results with those obtained recently by Lemanski using the method of restricted phase diagrams [4].

2. Results and discussion

To construct the comprehensive picture of charge and magnetic ordering in the extended FKM in two dimensions, the complete phase diagram of the model in the $N_f - N_d$ plane has been calculated point by point for all even numbers of N_f and N_d . Of course, such a procedure demands a considerable amount of CPU time, that imposes severe restrictions on the size of clusters that can be studied numerically $(L = 8 \times 8)$. First, we have concerned our attention on the problem of charge ordering. In Fig. 1 we present results of our numerical calculations obtained for U = 8 and J = 0.5 in the form of the skeleton phase diagram. One of the most interesting observations is that the phase diagram consists of only a few configuration types, although the total number of possible configurations increases very rapidly with the cluster size L as 3^{L} . In particular, we have detected 4 different charge configuration types, and namely: (a) the segregated configurations, where f electrons clump together, (b) the n-molecular phases, (c) the regular phases and mixtures of regular (usually chessboard) phases and empty/full lattice and (d) the miscellaneous configurations. The typical examples corresponding to these configuration types are depicted on the right side of Fig. 1. As one can see, the largest stability regions correspond to only two configuration types, and namely, the segregated configurations, which fill the left and right side of the phase diagram and the regular phases/mixtures of regular phases and empty (full) lattice localized at the central part of the skeleton phase diagram around the line $N_f + N_d/2 = L$.



Fig. 1. The skeleton phase diagram of the extended spin-1/2 FKM with some representative configurations. (a) The segregated configurations, (b) the *n*-molecular phases, (c) the regular phases, the mixtures of regular phases and full/empty lattice and (d) the miscellaneous phases. Large dots: sites occupied by f electrons, small dots: vacant sites.



Fig. 2. The ground-state configurations for $N_f + N_d/2 = L$ calculated by our method on $L = 6 \times 6$ and $L = 8 \times 8$. To visualize spin distributions we use \triangle (\checkmark) for the up (down) spin electrons.

	D1′ D2 X X X X X X X X X X X X X X X X X X X		D4		D5	
--	----------------------------------------------------------	--	----	--	----	--

Fig. 3. The ground-state configurations of the spin-1/2 FKM for U = 8 and four different pairs of n_f , n_d obtained by two different approaches: the method of restricted phase diagrams [4] (D1', D2', D4' and D5') and our numerical method (D1', D2', D4' and D5').

In the next step we perform calculations exclusively at this condition $N_f + N_d/2 = L$, since for this case there exist numerical results obtained in the thermodynamic limit $(L \to \infty)$ using the method of restricted phase diagrams [4] that can be used to verify the stability of our solutions. The results of our numerical calculations obtained on clusters of $L = 6 \times 6$ and $L = 8 \times 8$ sites are summarized in Fig. 2. Analyzing these results we have found that: (i) the system prefers homogeneous distributions of f electrons (f holes) for $n_f \leq 1/2$ ($n_f > 1/2$); (ii) the ground states are always antiferromagnetic for $n_f < 1/2$ and antiferro-, ferrimagnetic for $n_f > 1/2$; (iii) for $n_f > 1/2$ an obvious tendency to form the striped spin phases is observed. A comparison of our results with the results obtained by the method of restricted phase diagrams (for $n_f = 3/4$ (D1), 2/3 (D2), 1/2 (D3), 1/3 (D4) and 1/4 (D5)) shows (see Fig. 3) that both approaches yield the same results for the charge distributions of felectrons, but differ in a prediction of spin ordering in all cases except the half-filled band case $(n_f = 1/2)$. To check the stability of our solutions we have performed numerical calculations also for $L = 12 \times 12$, 16×16 and 18×18 clusters. The results obtained are shown in Fig. 4 and they clearly demonstrate that ground states found for $L = 8 \times 8$ cluster hold also on much higher clusters. This fact allows us to extrapolate our numerical results to the thermodynamic limit, where they can be directly compared with the Lemanski results. This comparison shows (see Fig. 5) that our method yields in all cases the lower energy in the thermodynamic limit $(L \to \infty)$ than the Lemanski approach. Moreover, a comparison of our and Lemanski's ground states (Fig. 3) provides a direct explanation of this discrepancy, and namely, that the unit cells used in Ref. [4] are too small to describe cor-



Fig. 4. The ground-state configurations of the two-dimensional spin-1/2 FKM calculated for the same U, n_f and n_d values as in Fig. 3 on different clusters.



Fig. 5. The difference between our and the Lemanski ground-state energies as a function of 1/L calculated for the extrapolated configurations corresponding to D1', D2', D4', D5' and D1, D2, D4, D5 phases. The lines are only guides to the eye.

rectly the spin distributions. This fact leads, of course, to a different magnetic phase diagram in comparison to one presented in Ref. [4], where only antiferromagnetic phases (for $n_d \approx 1$) and ferromagnetic phases (for n_d far away from 1) have been found. In contrast to Ref. [4] we have not observed the stable ferromagnetic phases at $N_f + N_d/2 = L \ (N_f \neq L)$ but only antiferromagnetic phases and a few ferrimagnetic phases.

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under grant LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- C.H. Chen, S.W. Cheong, A.S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461 (1993).
- [2] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature (London)* **375**, 561 (1995).
- [3] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, *Nature (London)* **422**, 53 (2003).
- [4] R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005).
- [5] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).



Phase transitions in the generalized spin-one-half Falicov–Kimball model in two dimensions

Martin Žonda*, Pavol Farkašovský and Hana Čenčariková

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia

(Received 11 March 2008; final version received 29 April 2008)

The extrapolation of small-cluster exact-diagonalisation calculations and the Monte-Carlo method is used to study the spin-one-half Falicov–Kimball model extended by the spin-dependent Coulomb interaction (J) between the localized f and itinerant d electrons as well as the on-site Coulomb interaction (U_{ff}) between the localized f electrons. It is shown that in the symmetric case the ground-state phase diagram of the model has an extremely simple structure that consists of only two phases, and namely, the charge-density-wave (CDW) phase and the spin-density-wave (SDW) phase. The nonzero temperature studies showed that these phases persist also at finite temperatures. The critical temperature T_c for a transition from the low-temperature ordered phases to the high-temperature disordered phase is calculated numerically for various values of J and U_{ff} .

Keywords: Falicov–Kimball model; strongly correlated electrons; charge and spin ordering; thermodynamics

1. Introduction

Since its introduction in 1969 [1], the Falicov–Kimball model (FKM) has become an important model for a description of correlated fermions on lattices. The model was originally proposed to describe the metal–insulator transitions in the rare-earth and transition-metal compounds. Later it has been used in literature to study a great variety of many-body effects such as alloy formation, mixed valence and electronic ferroelectricity [2]. Recent theoretical studies of the FKM showed [3] that the model can yield the correct physics for a description of the ground-states of rare-earth and transition-metal compounds, which has also motivated the study of thermodynamic properties of this model [4].

In its original version, the FKM consists of particles localized on f orbitals which interact with a dispersive band of d orbitals through an on-site Coulomb interaction, but various generalized versions of the FKM are being studied, too. It was shown that including different interaction terms to the FKM can lead to dramatic changes of the ground state and thermodynamic properties of the model [4–9]. Generalized versions of the FKM can describe a wide range of physical properties of the strongly correlated systems, that was not possible to explain by the original FKM.

ISSN 0141–1594 print/ISSN 1029–0338 online © 2009 Taylor & Francis DOI: 10.1080/01411590802171018 http://www.informaworld.com

^{*}Corresponding author. Email: zonda@saske.sk

M. Žonda et al.

In this article, we focus our attention on the spin-one-half FKM with a finite spindependent local interaction between localized f and itinerant d electrons and a finite local Coulomb interaction between f electrons. Till now only a few analytical and numerical results have been obtained concerning the influence of these terms on ground-state as well as thermodynamic properties of the FKM [6–9]. For example, it was found that the models with spin-dependent local interaction can describe the ferromagnetic ground state and various stable inhomogeneous charge and spin orderings observed in real materials [6–8]. Moreover, analytical conclusions showed that in models with finite inter-orbital Coulomb interaction an effective on-site attraction between the localized particles can arise in the strong coupling limit [9]. This attraction leads to a chessboard-like pattern of localized f-pairs that can persist up to finite temperatures [9].

The strong influence of mentioned interactions on properties of the FKM and their ability to describe new famous phases was the main motivation for us to study the ground state and thermodynamic properties of the generalized FKM that includes both the spindependent interaction between f and d electrons and the finite local repulsion between localized f electrons. The Hamiltonian of the model is

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} n^f_{i\sigma} n^d_{i\sigma'} + J \sum_{i,\sigma} \left(n^f_{i-\sigma} - n^f_{i\sigma} \right) n^d_{i\sigma} + U_{ff} \sum_i n^f_{i\uparrow} n^f_{i\downarrow} + E_f \sum_{i\sigma} n^f_{i\sigma}, \quad (1)$$

where $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} (n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma})$ is the *f* electron (*d* electron) occupation number and $f_{i\sigma}^+$, $f_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators for an electron of spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ in the local state at lattice site *i* and $d_{i\sigma}^+$, $d_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators of the itinerant electrons in the *d*-band Wannier state at site *i*.

The first term of the model (1) is the kinetic energy corresponding to the quantummechanical hopping of the itinerant d electrons between sites i and j. These inter-site hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if i and j are the nearest neighbours and zero otherwise (in the next all energies are measured in units of t). The second term represents the on-site Coulomb interaction between the d-band electrons and the localized f electrons. The third term is the above-mentioned anisotropic, spin-dependent local interaction of the Ising-type between the localized and itinerant electrons that reflects the Hund's rule force. The fourth term is an on-site Coulomb interaction between f electrons with opposite spins. The last term stands for the localized f electrons whose sharp energy level is E_{f} . Thus, from the major interaction terms [6] that come into account for the interacting d and f electron subsystems only the Hubbard type interaction has been omitted. However, as we have shown in our previous paper [8] the influence of this term can be neglected at least for intermediate and strong interactions U.

Since in this generalized version of the FKM the *f*-electron occupation number $n_{i\sigma}^f$ of each site *i* commutes with the Hamiltonian (1), it is a good quantum number, taking only two values: $w_{i\sigma} = 1$ or 0, according to whether or not the site *i* is occupied by the localized *f*-electron with spin σ . Thus, the Hamiltonian (1) can be rewritten as

$$H = \sum_{ij\sigma} h_{ij\sigma} d_{i\sigma}^{+} d_{j\sigma} + U_{ff} \sum_{i} w_{i\uparrow} w_{i\downarrow} + E_{f} \sum_{i\sigma} w_{i\sigma}$$
(2)

where $h_{ij\sigma}(w) = t_{ij} + (U(w_{i-\sigma} + w_{i\sigma}) + J(w_{i-\sigma} - w_{i\sigma}))\delta_{ij}$. Thus, for a given *f*-electron configuration *w*, the Hamiltonian (2) is the second-quantized version of the single-particle Hamiltonian *h*, so the investigation of the model (2) is reduced to the investigation of the spectrum of *h* for different configurations of *f* electrons.

20

For further purposes it is suggestive to look at used lattices as consisting of two interpenetrating sublattices A and B and to define the f and d-electron sublattice magnetisations

$$m_f^X = \frac{2}{L} \sum_{i \in X} (w_{i\uparrow} - w_{i\downarrow}), \quad m_d^X = \frac{2}{L} \sum_{i \in X} \left\langle n_{i\uparrow}^d - n_{i\downarrow}^d \right\rangle, \tag{3}$$

(where L is the number of lattice sites and X = A, B) and the f and d-electron sublattice occupancies

$$v_f^X = \frac{2}{L} \sum_{i \in X} (w_{i\uparrow} + w_{i\downarrow}), \quad v_d^X = \frac{2}{L} \sum_{i \in X} \langle n_{i\uparrow}^d + n_{i\downarrow}^d \rangle.$$
(4)

Note that $\langle n_{i\sigma}^d \rangle$, but also other ground-state electron–electron correlation functions like $\langle n_{i\sigma}^d n_{j\sigma'}^d \rangle$, $\langle d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle$ can be expressed directly in terms of site-components of the eigenvectors of Hamiltonian *h* [10]. Other quantities yielding useful information about the nature of the ground state of the *f* (*d*)-electron subsystem are the sublattice differences of (3) and (4) defined as

$$m_{\alpha} = \left| m_{\alpha}^{A} - m_{\alpha}^{B} \right|, \quad \nu_{\alpha} = \left| \nu_{\alpha}^{A} - \nu_{\alpha}^{B} \right|, \tag{5}$$

where $\alpha = f, d$. In the next study we concern our attention on the symmetric case of the model, where $H - \mu N$ (N – is the total number of f and d electrons) remains unchanged under particle–hole transformation. This condition holds for all J if $\mu = U$ and $U_{ff} = -2E_f$.

2. Ground-state properties

As will be discussed later, the condition $\mu = U$ is satisfied for all temperatures just when the average number of all electrons in the system is equal to 2L. For this reason we have restricted our study of the ground state properties of the model on the case N=2L. The ground state was studied in two dimensions for the weak, intermediate and strong Coulomb interaction U (U=1, 2, 4 and 8) and a wide range of J and U_{ff} values ($0 \le J \le 2U$, $0 \le U_{ff} \le 4U$ and $E_f = -(1/2)U_{ff}$).

Since the total number of possible *f*-electron configurations for the model is 4^L , only the clusters with $L \le 12$ have been accessible for the exact diagonalisation studies. For L > 12 we have used a well-controlled numerical method elaborated recently by one of the present authors [11]. Using these two methods we have found that for the scheduled conditions and above-mentioned values of parameters only two types of *f*-electron configurations can be the ground state of the model. The first is the charge-density-wave (CDW) phase, where one of the sublattices is fully occupied by *f* electrons (two *f* electrons per site) and the other is empty. The second one is the spin-density-wave (SDW) phase, where all sites are occupied by one electron, and for J > 0 one of the sublattices is occupied by electrons with spin up and another by electrons with spin down. The CDW phase, which is the ground state below the critical values of U_{ff} and J, is an example of local *f*-electron pairing that results from an effective on-site attraction between the localized electrons, produced by quantum mechanical effects which can overcome a direct Coulomb repulsion U_{ff} .

The fact that the ground state of the model consists of only two phases was used to construct the phase diagrams in the $J - U_{ff}$ plane for various U and lattices of several hundred sites. These phase diagrams of the two-dimensional case (the one-dimensional

case is analogical) are shown in Figure 1. One can see that increasing U shifts the region of stability of the CDW phase to higher values of U_{ff}/U . Contrary to U the parameter J suppresses the CDW phase. An important result is that the CDW phase can be the ground state of the model (2) even for $U_{ff} > U$ that represents the realistic situation of strongly correlated electron systems.

Since the f and d-electron subsystems are coupled directly by U and J interactions, one can expect intuitively that the charge and spin ordering in the f-electron subsystems will also be accompanied by charge and spin ordering of the d-electron subsystem. We have calculated, numerically, various d-electron correlation functions to verify this conjecture. For any non-zero combination of U and J values it is possible to choose such a value of U_{ff} that the f-electron subsystem is in the CDW (SDW) state, consequently the properties of the d-electron ground state depend only on the value of U (J). Figure 2 shows that in the f-electron CDW phase the parameter v_d increases with increasing U and approaches the asymptotic value $v_d^{as} = 2$ that represents the state where one sublattice is fully occupied with d electrons and the second sublattice is empty. An analogical behaviour is observed



Figure 1. Phase diagrams of the model (2) in the $J/U-U_{ff}/U$ plane for different values of U in two dimensions. Different lines represent the boundary between the SDW and CDW phases for different cluster sizes. Symbols • represent the ground-state-phase boundary calculated from the *f*-electron correlation functions (Equations (11) and (12)) using the Monte-Carlo method for $\tau \rightarrow 0$. Right side figures represent the *f*-electron ground-state configurations for the SDW and CDW phases.



Figure 2. The *d*-electron sublattice occupancy differences in the CDW phase as a function of U and the *d*-electron sublattice magnetisation differences in the SDW phase as a function of J. Insets represent the behaviour of structure factors $C^d(\mathbf{Q})$ and $S^d(\mathbf{Q})$ as functions of U and J.

22

for m_d in the SDW phase. These results indicate that the same type of ordering as observed in the *f*-electron subsystem is also realized in the *d*-electron subsystem. To confirm this we have calculated numerically the charge $(C^d(\mathbf{Q}))$ and spin-density $(S^d(\mathbf{Q}))$ structure factors of itinerant electrons defined as

$$C^{d}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} \Big\langle \Big(n_{j\uparrow}^{d} + n_{j\downarrow}^{d} \Big) \Big(n_{k\uparrow}^{d} + n_{k\downarrow}^{d} \Big) \Big\rangle, \tag{6}$$

$$S^{d}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} \Big\langle \Big(n_{j\uparrow}^{d} - n_{j\downarrow}^{d} \Big) \Big(n_{k\uparrow}^{d} - n_{k\downarrow}^{d} \Big) \Big\rangle, \tag{7}$$

where $\mathbf{Q} = [\pi, \pi]$. We have found that the $C^d(\mathbf{Q})$ and $S^d(\mathbf{Q})$ increase with increasing U(J) and scale linearly with L as is illustrated in the insets of Figure 2. This confirms the conjecture that the CDW and SDW instability exists also in the ground state of the *d*-electron subsystem.

Moreover, we have also calculated the double occupancy $D = (1/L) \sum_{j}^{L} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle$ and the difference of sublattice double occupancy $D_{A-B} = (2/L) |\sum_{j \in A} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle - \sum_{j \in B} \langle n_{j\uparrow}^{d} n_{j\downarrow}^{d} \rangle |$. In the CDW phase, we have found that D and D_{A-B} increase with increasing U (Figure 3) showing on localisation of d-electron pairs (with opposite spins) on one sublattice. This result also supports the behaviour of the kinetic energy E_k as function of U and J plotted in Figure 3.

3. Thermodynamics

The question, if or not the CDW and SDW phases persist up to finite temperatures, motivated us to study the thermodynamic properties of the model. The grand canonical partition function of the model Hamiltonian (2) can be written directly in terms of eigenvalues ϵ_i^{σ} (of the matrix *h*), that depend on the *f*-electron configuration *w*

$$\Xi = \sum_{\{w\}} e^{-\beta[(E_f - \mu)N_f + U_{ff}\Sigma_i w_{i\uparrow} w_{i\downarrow}]} \prod_{i,\sigma} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_i^{\sigma} - \mu)}\right),\tag{8}$$

where $\beta = (1/\tau)$, $\tau = k_B T/t$, μ is the chemical potential and the summation runs over all possible *f*-electron configurations. Thermodynamic quantities, as functions of temperature,



Figure 3. (a) The double occupancy D and the double occupancy difference D_{A-B} (in the CDW phase) as a function of U. (b) The dependence of the *d*-electron kinetic energy on U (for the CDW phase) and J (for the SWD phase).

have been expressed directly from the partition function by employing the standard statistical mechanics relations. For example, the average number of all electrons in the system $(N = \langle N^f + N^d \rangle)$, the internal energy and the specific heat can be expressed as:

$$N = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \quad \varepsilon = -\frac{1}{L} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \Xi + \mu N \right), \quad c_{\nu} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}.$$
 (9)

Next, all calculations are done exclusively at the symmetric point of the model $(\mu = U, U_{ff} = -2E_f)$ where $H - \mu N$ remains unchanged under particle-hole transformation and the average number of all electrons is N = 2L.

Though this condition (fixed μ) significantly speeded up the numerical computations of thermodynamic properties, we were able to perform the exact numerical study (over all possible f-electron configurations) only on small lattices up to L=10 sites (for L=8 and L = 10 the so-called 'tilted' lattices [12] were used). To overcome this limitation we have used the Monte-Carlo method. As the *f*-electron occupation number can be replaced by the classical variable w, it was not necessary to use the quantum Monte-Carlo algorithm and thus our calculations are not restricted to the high-temperature regime. The classical Monte-Carlo, where we have used the free energy

$$F(w) = (E_f - \mu)N_f + U_{ff}\sum_i w_{i\uparrow}w_{i\downarrow} - \frac{1}{\beta}\sum_{i,\sigma}\ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i^{\sigma} - \mu)}),$$
(10)

as the statistical weight in the Metropolis algorithm [13], allowed us to study the thermodynamic properties of the model on approximatively 10 times larger lattices. Data were generated with 10^4 – 10^5 Monte-Carlo steps per site after discarding at least 3×10^4 initial Monte Carlo steps. The error bars were taken from the standard deviation calculated over 10-20 independent Monte-Carlo runs.

The typical examples of the $c_v(\tau)$ dependence in two dimensions for U=2 and two different sets of U_{ff} and J values that represent two different ground states (the CDW phase and the SDW phase) are shown in Figures 4 and 5. One can see that c_y curves as functions of τ show the two-peak structure. There is a sharp low-temperature peak and



Figure 4. Specific heat as a function of temperature $\tau = k_B T/t$ for U=2, J=1 and $U_{ff}=1$ in two dimensions. The solid line represents the exact results for L=10, different symbols represent Monte-Carlo results for different lattices. For L = 10, 18, 20, 26, 32 the 'tilted' lattices were used [12]. The lines are only guides for eye. The inset represents a dependence of c_v^{\max}/k_B on $\ln \sqrt{L}$ with a linear fit.

24

Phase Transitions

a broad high-temperature peak in both cases. The high-temperature peaks are clearly of the Schottky type (there is a finite gap at the Fermi energy in the single-particle spectrum of h(w) for both the CDW phase and the SDW phase). But the nature of the low-temperature peaks is not so evident. In Figure 6, we present τ -dependencies of averages over generated ionic configurations of the *f*-electron structure factors

$$C^{f}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} (w_{j\uparrow} + w_{j\downarrow}) (w_{k\uparrow} + w_{k\downarrow}), \qquad (11)$$

$$S^{f}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{j} - \mathbf{R}_{k})} (w_{j\uparrow} - w_{j\downarrow}) (w_{k\uparrow} - w_{k\downarrow}), \qquad (12)$$

and *d*-electron structure factors from Equations (6) and (7) ($\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$). Parameters $\langle C^{f}(\mathbf{Q}) \rangle / L$ and $\langle S^{f}(\mathbf{Q}) \rangle / L$ change rapidly from 1 to 0, near the temperature where the



Figure 5. Specific heat as a function of temperature $\tau = k_B T/t$ for U=2, J=2 and $U_{ff}=4$ in two dimensions. The solid line represents the exact results for L=10, different symbols represent Monte-Carlo results for different lattices. For L=10, 18, 20, 26, 32 the 'tilted' lattices were used [12]. Lines are only guides for eye. The inset represents a dependence of c_v^{max}/k_B on $\ln\sqrt{L}$ with a linear fit.



Figure 6. (a) The temperature dependence of $\langle C^f(\mathbf{Q}) \rangle / L$ and $\langle C^d(\mathbf{Q}) \rangle / L$ for U=2, J=1 and $U_{ff}=1$. (b) The temperature dependence of $\langle S^f(\mathbf{Q}) \rangle / L$ and $\langle S^d(\mathbf{Q}) \rangle / L$ for U=2, J=2 and $U_{ff}=4$.

maximum of c_v appears and in the same area the parameters $\langle C^d(\mathbf{Q}) \rangle / L$ and $\langle S^d(\mathbf{Q}) \rangle / L$ change rapidly from values that belong to the ground state structure factors to 0. This suggests that the maximum of c_v is related to breaking of the charge and spin ordering in both the localized and itinerant subsystems.

The kind of the phase transition can be estimated from the finite size scaling of c_{ν}^{\max} . In the insets of Figures 4 and 5 we present the dependencies of c_{ν}^{\max}/k_B on $\ln(\sqrt{L})$, which are in very good agreement with linear fits. This indicates the Ising-like phase transition [14] for both cases which means that the CDW phase as well as the SDW phase, for both itinerant and localized electrons, persist up to finite temperatures.

This important result was also verified by using the Binder cumulant method. It is well-known [15] that the Binder cumulants tend towards 0 for τ higher than the critical temperature τ_c and they tend to 2/3 for $\tau < \tau_c$. Moreover, the monotonic or non-monotonic behaviour of the Binder cumulant functions can be used as a indication of the order of phase transition [15]. In Figure 7, we have plotted the temperature dependencies of the following Binder cumulants

$$B_{\text{CDW}}^{f} = 1 - \frac{\langle v_{f}^{4} \rangle}{3 \langle v_{f}^{2} \rangle^{2}}, \quad B_{\text{SDW}}^{f} = 1 - \frac{\langle m_{f}^{4} \rangle}{3 \langle m_{f}^{2} \rangle^{2}}, \quad B_{\text{CDW}}^{d} = 1 - \frac{\langle v_{d}^{4} \rangle}{3 \langle v_{d}^{2} \rangle^{2}}, \quad B_{\text{SDW}}^{d} = 1 - \frac{\langle m_{d}^{4} \rangle}{3 \langle m_{d}^{2} \rangle^{2}}.$$
(13)

Their behaviours clearly demonstrate that the CDW and SDW phases persist up to critical temperature $T_c > 0$, where the continuous phase transition takes place.

The critical temperatures for both the CDW and SDW phase transitions have been extrapolated from the location of c_{ν}^{max} and checked independently by the standard intersection Binder cumulant method [15] (Figure 8). The corresponding critical temperatures for both the CDW and SDW phase transitions are displayed in Figure 9. In the CDW area the maximum value of the critical temperature is for J=0, and with



Figure 7. The τ dependencies of the Binder cumulants for U=2, $U_{ff}=1$, J=1 and U=2, $U_{ff}=4$, J=2 calculated for various L.

increasing J the critical temperature decreases. The reason for such a behaviour is that the spin-dependent interaction J suppresses the stability of the CDW phase. More complicated behaviour exhibits the critical temperature in the SDW area, where for J=0 the ground state is 2^{L} degenerated, so no finite temperature transition was observed for any U_{ff} . The critical temperature increases rapidly with increasing J and reaches its maximum at $J \sim U$. Quantitatively, the J-dependence of the critical temperature in the SDW phase resembles to the U-dependence of the critical temperature of the conventional spinless FKM in the CDW phase, but τ_c values in the SDW phase are approximatively two times larger than those of the spinless FKM [16].

In summary, the extrapolation of small-cluster exact-diagonalisation calculations and the Monte-Carlo method were used to study the spin-one-half FKM extended by the spin-dependent Coulomb interaction between the localized f and itinerant d electrons as well as the on-site Coulomb interaction between the localized f electrons. It was shown that in the symmetric case, when the chemical potential μ equals to U, the ground-state phase diagram of the model has an extremely simple structure that consists of only two



Figure 8. The intersections of the τ dependencies of the Binder cumulants for U=2, $U_{ff}=1$, J=1 and U=2, $U_{ff}=4$, J=2 calculated for various L.



Figure 9. Dependence of the critical temperature for the second-order phase transition on the spindependent interaction J for U=2, $U_{ff}=1$ (the CDW phase) and U=2, $U_{ff}=4$ (the SDW phase).

phases, namely, the CDW phase and the SDW phase. One of the most important results is that the CDW phase can be the ground state of the model (2) even for $U_{ff} > U$ that represents the realistic situation of strongly correlated electron systems. The nonzero temperature studies of the specific heat showed that the ground-state phases of both localized and itinerant electrons persist also at finite temperatures. The critical temperatures for a transition from the low-temperature ordered phases to the hightemperature disordered phase were extrapolated from numerical calculations for various values of J and U_{ff} . It was found that in the CDW area the maximum value of the critical temperature is for J=0 and in the SDW area for $J \sim U$.

Acknowledgements

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under Grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under Grants LPP-0047-06. H. Čenčariková acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- [1] L.M. Falicov and J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22 (1969), p. 997.
- [2] (a) D.I. Khomskii, *Electronic phase transitions and the problem of mixed valence*, in *Quantum Theory of Solid*, I.M. Lifshitz, ed., Mir, Moskow, 1982, p. 70, (b) C. Gruber, Helv. Phys. Acta 64 (1991), p. 668; GI Watson and R. Lemanski, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995), p. 9521; (c) T. Portengen, T. Östreich, and L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. 76 (1996), p. 3384; (d) C. Gruber and N. Macris, Helv. Phys. Acta 69 (1996), p. 850; (e) P. Farkašovský, Phys. Rev. B 65 (2002), p. 081102; (f) C.D. Batista, Phys. Rev. Lett. 89 (2002), p. 166403.
- [3] (a) P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 17 (2003), p. 4897; (b) N. Hudáková, P. Farkašovský, K. Flachbart, Y. Paderno, and N. Shitsevalova, Czech J. Phys. 260 54 (2004), p. D339, Suppl D; (c) P. Farkašovský and H. Čenčariková, Int. J. Mod. Phys. B 19 (2005), p. 3603; P.M.R. Brydon and M. Gulacsi, Phys. Rev. B 73 (2006), p. 235120.
- [4] (a) P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54 (1996), p. 7865; (b) W. Chung and J.K Freericks, Phys. Rev. B 57 (1998), p. 11955; (c) C.A. Mace do, L.G. Azevedo, and A.M.C. de Souza, Phys. Rev. B 64 (2001), p. 184441; (d) J.K. Freericks and V. Zlaticć, Rev. Mod. Phys. 75 (2003), p. 1333; (e) H. Čenčariková and P. Farkašovský, Czech. J. Phys. 54 (2004), p. D423, Suppl D.
- [5] (a) A.J. Millis, R. Mueller, and B.I. Shraiman, 1995, Phys. Rev. B 54 (1996), p. 5389; (b) S. El Shawish, J. Bonča, and C.D. Batista, Phys. Rev. B 68 (2003), p. 195112; (c) P.M.R. Brydon and M Gulacsi, Phys. Rev. Lett. 96 (2007), p. 036407.
- [6] R. Lemanski, Phys. Rev. B 71 (2005), p. 035107.
- [7] (a) H. Čenčariková and P. Farkašovský, Physica B Condensed Matter 378 (2006), p. 306;
 (b) R. Lemański, JMMM 310 (2007), p. e327; (c) M. Žonda, Mod. Phys. Lett. B 21 (2007), p. 467.
- [8] P. Farkašovský and H. Čenčariková, Eur. Phys. J. B 47 (2005), p. 517.
- [9] (a) U. Brandt, A. Fledderjohann, and G. Hülsenbeck, Z. Phys. B Condensed Matter 81 (1990),
 p. 409; (b) U. Brandt and A. Fledderjohann, Z.Phys. B Condensed Matter 87 (1992), p. 111.
- [10] J. Jedrzejewski, T Krokhmalskii, and O. Derzhko, cond-mat/0211330 (2002).
- [11] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20 (2001), p. 209.
- [12] J. Oitmaa and D.D. Betts, Can. J. Phys. 56 (1978), p. 897.
- [13] M.M. Maśka and K. Czajka, Phys. Rev. B 74 (2006), p. 035109.
- [14] (a) V. Privman: Finite-size scaling theory, p. 1; K. Binder: Some recent progress in the phenomenological theory of finite size scaling and application to Monte Carlo studies of critical phenomena, p. 173; D.P. Landau: Monte Carlo studies of finite size effects at first and second order phase transitions, p. 223, World Scientific, Singapore, 1990; (b) L. Capriotti, R. Vaia, A.

Cuccoli, and V. Tognetti, Phys. Rev. B 58 (1998), p. 273; (c) S. Chen, A.M. Ferrenberg, and D.P. Landau, Phys. Rev. Lett. 69 (1992), p. 1213; (d) J.R. Lee and S. Teitel, Phys. Rev. B 46 (1992), p. 3247; (e) P. Azaria and H.T. Diep, Phys. Rev. B 39 (1989), p. 745.

29

 [15] (a) K. Binder, Z. Phys. B 43 (1981), p. 119; (b) M.S.S. Challa, D.P. Landau, and K. Binder, Phys. Rev. B 34 (1986), p. 1841; (c) G. Musial, Phys. Rev. B 69 (2004), p. 024407.

[16] P. Farkašovský, Z. Phys. B 102 (1997), p. 91.

Numerical studies of the generalized spin-one-half Falicov-Kimball model in one and two dimensions

M. ŽONDA*, P. FARKAŠOVSKÝ, H. ČENČARIKOVÁ

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonová 47, 041 01 Ko²ice, Slovakia

The extrapolation of small-cluster exact-diagonalization calculations and the Monte-Carlo method is used to study the spinone-half Falicov-Kimball model extended by the spin-dependent Coulomb interaction (*J*) between the localized *f* and itinerant *d* electrons as well as the on-site Coulomb interaction (*Uff*) between the localized *f* electrons. It is shown that in the symmetric case, when the chemical potential μ equals to *U* (where *U* is the spin-independent on-site Coulomb interaction between the *f* and *d* electrons) the ground-state phase diagram of the model has an extremely simple structure that consists of only two phases, and namely, the charge-density-wave phase (with local *f*-electron pairs on one of two sublattices of a bipartite lattice) and the spin-densitywave phase. The nonzero temperature studies of the speci_c heat showed that these phases persist also at _nite temperatures. The critical temperature *Tc* for a transition from the low-temperature ordered phases to the high-temperature disordered one is calculated numerically for various values of *J* and *Uff*.

(Received April 1, 2008; accepted June 30, 2008)

Keywords: Falicov-Kimball model, Strongly correlated electrons, Charge and spin ordering, Thermodynamics

1. Introduction

Since its introduction in 1969 [1], the Falicov-Kimball model (FKM) has become an important model for a description of correlated fermions on lattices. The model was originally proposed to describe the metal-insulator transitions in the rare-earth and transition-metal compounds. Later it has been used in literature to study a great variety of many-body effects such as alloy formation, mixed valence and electronic ferroelectricity [2]. Recent theoretical studies of the FKM showed [3] that the model can yield the correct physics for description of the ground-states of rare-earth and transition metal-compounds, what has motivated also the study of thermodynamic properties of this model [4].

In its original version the FKM consists of particles localized on f orbitals which interact with a dispersive band of d orbitals through an on-site Coulomb interaction but various generalized versions of the FKM are being studied too. It was shown that including of different interaction terms to the FKM can lead to dramatic changes of the ground state and thermodynamic properties of the model [4-8]. Generalized versions of the FKM can describe a wide range of physical properties of the strongly correlated systems, that were not possible to explain by the original FKM.

In this paper we focus our attention on the spin onehalf models with spin-dependent local interaction between localized f electrons and itinerant d electrons and models with local repulsive Coulomb interaction of finite magnitude between f electrons. Till now only a few analytical and numerical results have been obtained concerning the influence of these terms on ground-state as well as thermodynamic properties of the FKM [6-8]. For example the models with spin-dependent local interaction can describe the ferromagnetic ground state and various stable inhomogeneous charge and spin orderings observed in real materials [6,7]. It was shown analytically that in models with finite inter-orbital Coulomb interaction can arise an effective on-site attraction between the localized particles that can overcome a direct repulsion in the strong coupling limit [8]. This attraction leads to a chessboard-like pattern of localized *f*-pairs that can persist up to finite temperatures [8].

The essential influence of mentioned interactions on properties of the FKM and their ability to describe new famous phases was the main motivation for us to study the ground state and thermodynamic properties of generalized model that include both the spin dependent interaction and finite local repulsion of localized particles. The Hamiltonian of the model is

$$\begin{split} & H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma}^{f} d_{i\sigma'} + E_{f} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^{f} + \\ & + J \sum_{i,\sigma} \left(n_{i-\sigma}^{f} - n_{i\sigma}^{f} \right) n_{i\sigma}^{d} + U_{ff} \sum_{i} n_{i\uparrow}^{f} n_{i\downarrow}^{f}, \end{split}$$
(1)

where $n_{i\sigma}^{f} = f_{i\sigma}^{+} f_{i\sigma} (n_{i\sigma}^{d} = d_{i\sigma}^{+} d_{i\sigma})$ is the *f*-electron (*d*-electron) occupation number and $f_{i\sigma}^{+} f_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators for an electron of spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ in the local state at lattice site *i* and $d_{i\sigma}^{+} d_{i\sigma}$ are the creation

and annihilation operators of the itinerant electrons in the *d*-band Wannier state at site *i*.

The first term of the model (1) is the kinetic energy corresponding to the quantum-mechanical hopping of the itinerant *d* electrons between sites *i* and *j*. These inter-site hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if *i* and *j* are the nearest neighbors and

zero otherwise (In the next all energies are measured in units of t). The second term represents the on-site Coulomb interaction between the *d*-band electrons and localized f electrons. The third term stands for the localized f electrons whose sharp energy level is E_f . The

fourth term is the above mentioned anisotropic, spindepended local interaction of the Ising type between the localized and itinerant electrons that reflects the Hund's rule force. The last term is an on-site Coulomb interaction between f-electrons with opposite spins. Thus from the major interaction terms [] that come into account for the interacting d and f electron subsystems only the Hubbard type interaction has been omitted. However, as we have shown in our previous paper the influence of this term can be neglected at least for intermediate and strong interactions U[7].

Since in this generalized version of the FKM the *f*-electron occupation number $n_{i\sigma}^f$ of each site *i* commutes with the Hamiltonian (1), it is a good quantum number, taking only two values: $w_{i\sigma}^{=1}$ or 0, according to whether or not the site *i* is occupied by the localized *f* electron with spin σ . Thus the Hamiltonian (1) can be rewritten as

$$H = \sum_{ij\sigma} h_{ij\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma}^{\dagger} U_{ff} \sum_{i} w_{i\uparrow} w_{i\downarrow} + E_{f} \sum_{i\sigma} w_{i\sigma} \quad (2)$$

where $h_{ij\sigma}(w)=t_{ij}+(U(w_{i-\sigma}+w_{i\sigma})+J(w_{i-\sigma}-w_{i\sigma})\delta_{ij})$. Thus for a given *f*-electron configuration *w*, the Hamiltonian (1) is the second-quantized version of the single-particle Hamiltonian *h*, so the investigation of the model (1) is reduced to the investigation of the spectrum of *h* for different configurations of *f* electrons.

For further purposes it is suggestive to look at used lattices as consisting of two interpenetrating sublattices A and B and to define the sublattice magnetization

$$m_{A,(B)} = \frac{2}{L} \sum_{i\bar{l}A,(B)} \left(w_{i-} - w_{i-} \right), \tag{3}$$

(where L is the number of lattice sites) and the sublattice f-electron occupancy

$$n_{A,(B)} = \frac{2}{L} \sum_{i\hat{I}A,(B)} \left(w_{i-} + w_{i-} \right), \tag{4}$$

In the next study we concern our attention on the symmetric case of the model, where $H-\mu N$ (*N*- is the total number of *f* and *d* electrons) remains unchanged under

particle-hole transformation. This condition holds for all J if $\mu=U$ and $U_{ff}=-2E_f$

2. Ground state properties

As will be discussed latter the condition $\mu=U$ is satisfied for all temperatures just when the average number of all electrons in the system is equal to 2*L*. For this reason we have restricted our study of the ground state properties of the model (1) on the case *N*=2*L*. The ground state was studied in one and two dimensions in the weak, intermediate and strong-coupling limit of Coulomb interaction *U* (*U*=0.5,1,2,4,8) and for wide range of *J* and

$$U_{ff}$$
 values $(0 \le J \le 2U, 0 \le U_{ff} \le 4U, E_f = -\frac{1}{2}U_{ff}).$

The total number of possible f-electron configurations

for the model (1) is 4^L , thus only the clusters with $L \le 12$ have been accessible for the exact diagonalization studies. For L>12 we have used a well-controlled numerical method elaborated recently by one of the present authors [10].

Using these two methods we have found that for scheduled conditions and above mentioned values of parameters only two kinds of *f*-electron configurations can be the ground state of the model (1). The first is the charge-density-wave (CDW) phase, where one of the sublattices is fully occupied by *f* electrons (two *f* electrons per site) and the other is empty.



Fig. 1. Phase diagrams of the model (1) in the $J/U-U_{ff}U$ plane for different values of U in one (1D) and two (2D) dimensions. Different line types represents the boundary between the CDW and SDW phases for different cluster sizes.
The second is the spin-density-wave (SDW) phase, where all sites are occupied by one electron and for J>0 one of the sublattices is occupied by electrons with spin up and another by electrons with spin down. This means that for the CDW phase we have $m_A=m_B=0$, $n_{A,(B)} = 0, n_{B,(A)} = 2$ and for the SDW phase $m_{A,(B)} = -1, m_{B,(A)} = 1, v_A=v_B=1$. The CDW phase which is the ground state below the critical values of U_{ff} and J is an example of local f-electron pairing that results from an effective on-site attraction between the localized electrons, produced by quantum mechanical effects which can overcome a direct Coulomb repulsion.

The fact that the ground-state of the model consists of only two phases was used to construct a phase diagrams in the $J-U_{ff}$ plane for various U and lattices of several hundreds sites. These phase diagrams are shown in Fig.1, where the 1D represents the one dimensional case and 2D the two dimensional case. One can see that increasing Ushifts the region of stability of the CDW phase to higher values of U_{ff}/U . Contrary to U the parameter J suppresses the CDW phase. The most interesting result is that the CDW phase can be the ground state of the model (1) even for $U_{ff}>U$ that represents the realistic situation of strongly correlated electrons systems described by model Hamiltonian (1).

The possibility of metal-insulator transition was studied too. The energy gap on the Fermi level is for the CDW phase equal to 2U and for the SDW phase 2J. So there is a discontinuous metal-insulator transition (on U_{ff})

for J=0 and a discontinuous insulator-insulator transition for J>0.

3. Thermodynamics

The question if or not the CDW and SDW phases persist up to finite temperatures motivated our study of thermodynamic properties of the model (1). The grand canonical partition function of Hamiltonian (1) can be written directly as a function of eigenvalues ε_i^{σ} (of the operator *h*), that are dependent on the *f* electron configuration *w*.

$$\Xi = \sum_{\{\omega\}} e^{-\beta \left[\left(E_f - \mu \right) N_f + U_{ff} \sum_i \omega_i \uparrow \omega_{i\downarrow} \right]} \prod \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_i^{\sigma} - \mu)} \right)$$
(5)

where $\beta = \frac{1}{\tau}$, $\tau = k_B T/t$, μ is the chemical potential and

summation runs over all possible f electron configurations. Thermodynamic quantities as functions of temperature, have been expressed directly from the partition function by employing the standard statistical relations. For example the average number of all electrons in the system $(n=\frac{1}{L} \le N^{f} + N^{d} >)$, the internal energy and the specific heat can be expressed as:

$$n = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi, \varepsilon = -\frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi + \mu n, c_{\nu} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}.$$
 (6)

The first step in numerical calculations of the thermodynamic properties was to determine conditions under which the symmetric case condition ($\mu=U$ and $U_{ff}=-2E_{f}$) is satisfied for all temperatures. It is possible to show analytically that the chemical potential is constant when n=2 (analogically when we determine $\mu=U$ then $\langle N \rangle = 2L$).

Though this condition (fixed μ and *N*) significantly speeded up the numerical computations of thermodynamic properties, we were able to perform the exact numerical study (over all possible *f*-electron configurations) only on small lattices (up to *L*=12). To overcome this limitation we have used the Monte-Carlo method. As the *f*-electron occupation number can be replaced by the classical variable *w*, we do not have to use the quantum Monte-Carlo algorithm and thus our calculations are not restricted to the high-temperature regime. The classical Monte-Carlo, where we used the free energy

$$F(w) = (E_{f} - \mu)N_{f} + U_{ff}\sum_{i} w_{i\uparrow} w_{i\downarrow} - \frac{1}{\beta}\sum_{i,\sigma} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{i}^{\sigma} - \mu)}),$$
(7)

as the statistical weight in the Metropolis algorithm, allowed us to study the thermodynamic properties of the model on approximatively ten times larger lattices.



The right inset represents a dependence of $ln(c_v^{max}/k_B)$ on $ln\sqrt{L}$ with a linear fit of a slope ~0.466.



Fig. 3. Specific heat as a function of temperature $\tau = k_B T/t$ for $U=2, U_{ff}=4, J=2$ in two dimensions. The simple line represents the exact results for L=10, different symbols represent Monte-Carlo results for different lattices. Lines are only guides for eye. The left inset represents the temperature dependence of v_{A-B}

The right inset represents a dependence of $ln(c_v^{max}/k_B)$ on $ln \sqrt{L}$ with a linear fit of a slope ~0.453.

The typical examples of the $c_v(\tau)$ dependence in two dimensions for U=2 and two different sets of U_{ff} and J values in that represent two different ground states (the CDW and SDW phase) are shown in Fig.2 and Fig.3. One can see that c_v as a function of τ shows the two-peak structure. There is a sharp low-temperature peak and a broad high temperature peak. The high-temperature peak is clearly of Schottky type, but the nature of the low temperature peak is not so evident. In the left insets of Fig.2 and Fig.3 we present the τ -dependence of parameters

$$v_{A-B} = \frac{1}{2} \langle v_A - v_B \rangle$$
 (CWD) and
 $m_{A-B} = \frac{1}{2} \langle m_A - m_B \rangle$ (SWD).
Parameters v_{A-B} a m_{A-B} change rapidly from 1 to 0, near

the temperature where the maximum of $c_v (c_v^{max}(L))$ appears. This suggests that the maximum of c_v is related to breaking of the charge and spin ordering. The kind of phase transition can be estimated from the finite size scaling of c_v^{max} . In the right insets of Fig.2 and Fig.3 we present the dependences $ln(c_v^{max}/k_B)$ on $ln(\sqrt{L})$ with plotted linear fits. The $ln(c_v^{max}/k_B)$ dependence for the CDW ground state (Fig.2) is in very good agreement with the linear fit with a slope ~0.466, and the same dependence for SDW ground state phase (Fig.3) is in very good agreement with the linear fit with a slope \sim 0.453. This indicates an Ising-like phase transition for both cases what means that the CDW phase as well as the SDW phase persist up to finite temperatures.

The corresponding critical temperatures for both above mentioned phase transitions are displayed in Fig.4.



Fig. 4. Dependence of the critical temperature for the Ising-like phase transition on spin-dependent interaction J for U=2 and $U_{\rm ff}=1,4$.

These critical temperatures have been extrapolated from the location of the c_v^{max} and by using the standard Binder cumulant method [13], each other with good agreement. As Binder cumulant we have chosen

$${}^{B}_{CDW}^{=1-} \frac{\langle v_{A-B}^{4} \rangle}{3 \langle v_{A-B}^{2} \rangle^{2}} {}^{B}_{SDW}^{=1-} \frac{\langle m_{A-B}^{4} \rangle}{3 \langle m_{A-B}^{2} \rangle^{2}}$$
(8)

In the CDW area the maximum value of the critical temperature is for J=0 and with increasing J the critical temperature decreases. The reason for such behavior is that the spin-dependent interaction J suppresses the stability of CDW phase. More complicated is the behavior of critical temperature in the SDW area, where for J=0 the ground state is 2^{L} degenerated, so no finite temperature transition was observed for any U_{ff} The critical temperature increases rapidly with increasing J and reaches its maximum at $J \sim U$ then gradually decreases. Quantitatively the J-dependence of the critical temperature in the SDW phase resembles the U-dependence of the critical temperature of the conventional spinless FKM in te CDW phase, but τ_c values in the SDW phase are approximatively two times larger than ones of the spinless FKM [14].

4. Conclusion

In summary, the extrapolation of small-cluster exactdiagonalization calculations and the Monte-Carlo method were used to study the spin-one-half Falicov-Kimball model extended by the spin-dependent Coulomb interaction between the localized f and itinerant d electrons as well as the on-site Coulomb interaction between the localized f electrons. It was shown that in the symmetric case, when the chemical potential μ equals to U the ground-state phase diagram of the model has an extremely simple structure that consists of only two phases, and namely, the charge-density-wave phase (with local f-electron pairs on one of two sublattices of a bipartite lattice) and the spin-density-wave phase. One of the most important results is that the charge-density-wave phase can be the ground state of the model (1) even for $U_{ff} > U$ that

represents the realistic situation of strongly correlated electrons system described by model Hamiltonian (1).

The nonzero temperature studies of the specific heat showed that both these phases persist also at finite temperatures. The critical temperature for a transition from the low-temperature ordered phases to the high-temperature disordered phase was extrapolated from numerical calculations for various values of J and U_{ff} . It was found that in CDW area the maximum value of critical temperature is for J=0 and in the area SDW for $J\sim U$.

Acknowledgements

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under Grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under Grants APVV-51-027904, LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- L. M. Falicov, J. C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [2] D. L. Khomskii, Quantum Theory of Solid, edited by I.M. Lifshitz (Mir, Moskow 1982); T. Portengen, T. Östreich, L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. **76**, 3384 (1996); P. Farkašovský, Phys. Rev. B **65**, 081102 (2002); C. D. Batista, Phys. Rev. Lett. **89**, 166403 (2002).
- [3] P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 17, 4897 (2003);
 N. Hudáková, P. Farkašovský, K. Flachbart,
 Y. Paderno, N. Shitsevalova, Czech J. Phys. 54, D339
 Suppl D. (2004); P. Farkašovský, H. Čenčariková,
 Int. J. Mod. Phys. B 19, 3603 (2005); P.M.R.
 Brydon, M. Gulacsi, Phys. Rev.
 B 73, 235120 (2006).

- [4] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54, 7865 (1996);
 C. A. Macêdo, L. G. Azevedo, A. M. C. de Souza, Phys. Rev. B 64, 184441 (2001); J.K. Freericks,
 V. Zlatić, Rev. Mod. Phys. 75, 1333 (2003);
 H. Čenčarikoá; P. Farkavsovský, Czech. J. Phys. 54, D423 Suppl D. (2004).
- [5] A.J. Millis, R. Mueller, B.I. Shraiman, 1995, Phys. Rev. B 54, 5389 (1996); S. El Shawish, J. Bonča, C.D. Batista, Phys. Rev. B 68, 195112 (2003); P.M.R. Brydon, M. Gulacsi, Phys. Rev. Lett. 96, 036407 (2007)
- [6] R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005); H. Čenčariková, P. Farkašovský, Physica B - Condensed Matter 378, 306 (2006); R. Lemański, JMMM 310 e327 (2007). M. Žonda, Mod. Phys. Lett. B 21, 467 (2007)
- [7] P. Farkašovský, H. Čenčariková, Eur. Phys. J. B 47, 517 (2005)
- [8] U. Brandt, A. Fledderjohann, G. Hülsenbeck, Z.Phys.
 B Condensed Matter 81, 409 (1990); U. Brandt,
 A. Fledderjohann, Z.Phys. B Condensed Matter 87, 111 (1992).
- [9] R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005).
- [10] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).
- [11] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. 66, 763 (1994).
- [12] M. M. Maśka, K. Czajka, Phys. Rev. B 74, 035109 (2006)
- [13] K. Binder, Z. Phys. B 43, 119 (1981)
- [14] P. Farkašovský, Z. Phys. B 102, 91 (1997)

*Corresponding author: zonda@saske.sk

Proceedings of the European Conference "Physics of Magnetism" (PM'08), Poznań 2008

Thermodynamics of the Generalized Spin-One-Half Falicov–Kimball Model in Two Dimensions

M. Žonda, P. Farkašovský and H. Čenčariková

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences

Watsonová 47, 040 01 Košice, Slovakia

The extrapolation of small-cluster exact-diagonalization calculations and the Monte Carlo method is used to study the spin-one-half Falicov–Kimball model extended by the spin-dependent Coulomb interaction (J)between the localized f and itinerant d electrons as well as the on-site Coulomb interaction (U_{ff}) between the localized f electrons. It is shown that in the symmetric case the ground-state phase diagram of the model has an extremely simple structure that consists of only two phases, and namely, the charge-density-wave phase and the spin-density-wave phase. The nonzero temperature studies showed that these phases persist also at finite temperatures. The same calculations that we performed for unsymmetric case showed that charge and spin ordering can be destroyed simultaneously or consecutively.

PACS numbers: 75.10.Lp, 71.27.+a, 71.28.+d

1. Introduction

The Falicov–Kimball model (FKM) [1] was originally proposed to describe the metal-insulator transitions in the rare-earth and transition-metal compounds. Later it has been used in literature to study a great variety of many-body effects such as alloy formation, mixed valence and electronic ferroelectricity [2]. Recent theoretical studies of the FKM showed [3] that the model can yield the correct physics for a description of the ground-states of rare-earth and transition-metal compounds, which has also motivated the study of thermodynamic properties of this model [4]. In its original version the FKM consists of particles localized on f orbitals which interact with a dispersive band of d orbitals through an on-site Coulomb interaction, but various generalized versions of the FKM are being studied, too. It was shown that including different interaction terms to the FKM (e.g., a finite spin--dependent local interaction between localized f and itinerant d electrons and a finite local Coulomb interaction between f electrons) can lead to dramatic changes of the ground state and thermodynamic properties of the model [2–5]. The strong influence of mentioned interactions on properties of the FKM and their ability to describe new famous phases was the main motivation for us to study the ground state and thermodynamic properties of the generalized FKM that includes both the spin dependent interaction between f and d electrons and the finite local repulsion between localized f electrons. The Hamiltonian of the model is

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma\sigma'} n^f_{i\sigma} n^d_{i\sigma'}$$

$$+J\sum_{i,\sigma} \left(n_{i-\sigma}^{f} - n_{i\sigma}^{f} \right) n_{i\sigma}^{d} +U_{ff} \sum_{i} n_{i\uparrow}^{f} n_{i\downarrow}^{f} + E_{f} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^{f},$$
(1)

where $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} (n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma})$ is the f electron (d electron) occupation number and $f_{i\sigma}^+$, $f_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators for an electron of spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ in the local state at lattice site *i* and $d_{i\sigma}^+, d_{i\sigma}$ are the creation and annihilation operators of the itinerant electrons in the d-band Wannier state at site i. The first term of the model (1) is the kinetic energy corresponding to the quantum-mechanical hopping of the itinerant d electrons between sites i and j. These inter-site hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if i and j are the nearest neighbors and zero otherwise (in the next all energies are measured in units of t). The second term represents the on-site Coulomb interaction between the *d*-band electrons and the localized f electrons. The third term is the above mentioned anisotropic, spin-dependent local interaction of the Ising type between the localized and itinerant electrons that reflects the Hund rule force. The fourth term is an on-site Coulomb interaction between f electrons with opposite spins. The last term stands for the localized f electrons whose sharp energy level is E_f . Since in this generalized version of the FKM the f-electron occupation number $n_{i\sigma}^{f}$ of each site *i* commutes with the Hamiltonian (1), it is a good quantum number, taking only two values: $w_{i\sigma} = 1$ or 0, according to whether or not the site *i* is occupied by the localized f electron with spin σ . Thus the Hamiltonian (1) can be rewritten as

(104)

$$H = \sum_{ij\sigma} h_{ij\sigma} d^+_{i\sigma} d_{j\sigma} + U_{ff} \sum_i w_{i\uparrow} w_{i\downarrow} + E_f \sum_{i\sigma} w_{i\sigma},$$
(2)

where $h_{ij\sigma}(w) = t_{ij} + [U(w_{i-\sigma} + w_{i\sigma}) + J(w_{i-\sigma} - w_{i\sigma})]\delta_{ij}$. Thus for a given *f*-electron configuration *w*, the Hamiltonian (2) is the second-quantized version of the single-particle Hamiltonian *h*, so the investigation of the model (2) is reduced to the investigation of the spectrum of *h* for different configurations of *f* electrons.

2. Results and discussion

To examine effects of a finite spin dependent local interaction between localized f and itinerant d electrons and a finite local Coulomb interaction between f electrons on the ground-state and thermodynamic properties of the model (2) we have started with the symmetric case, where $H - \mu N$ remains unchanged under the particle-hole transformation (N is the total number of f and d electrons and μ is the chemical potential). This condition holds for all J if $\mu = U$, $U_{ff} = -2E_f$ and N = 2L. Using small-cluster exact diagonalization calculations and a well-controlled numerical method [6] we have found that for the scheduled conditions and above mentioned values of parameters only two types of f-electron configurations can be the ground states of the model, and namely, the charge-density-wave (CDW) phase (Fig. 1a), and the spin-density-wave (SDW) phase (Fig. 1b). The CDW phase which is the ground state below the critical values of U_{ff} and J is an example of local f-electron pairing that results from an effective on-site attraction between the localized electrons, produced by quantum mechanical effects which can overcome a direct Coulomb repulsion U_{ff} .

• ♦↓ ♦↓ • ♦↓	≜≬	≜ ↓ ≜ ↓	• ≜≬	•\ •\	↓ ↓	▲ ↓	↓ ↓	↓	↓ ↓ ↓	↓	•	↓	• •	• •	• •	• •	•	* •	•	↓ ↓	•	↓ ↓
$ \begin{array}{c c} \uparrow \psi & \cdot \\ \bullet & \downarrow \psi \\ \downarrow \psi & \cdot \\ \hline (a) \end{array} $	+v •↓	ŧ↓	+v •	ŧv	(b	¥ ↓)	v ∳	¥	¥	¥ ↓	(c)	↓)	÷	+ • ↓	÷	+ ↓	(d)	, ,	•	Ŷ	↓	¥ •

Fig. 1. The *f*-electron ground-state configurations: (a) CDW phase, (b) SDW phase, (c) phase stable for unsymmetric case N = 2L, U = 2, J = 1, $U_{ff} = 4$ and $E_f = 0$, (d) phase stable for unsymmetric case N = 3L/2, U = 4, J = 0.8, $U_{ff} = 8$ and $E_f = -2$.

The question, if or not the CDW and SDW phases persist up to finite temperatures motivated us to study the thermodynamic properties of the model. The grand canonical partition function of the model Hamiltonian (2) can be written directly in terms of eigenvalues ϵ_i^{σ} (of the matrix h), that depend on the *f*-electron configuration w:

$$\Xi = \sum_{\{w\}} \exp(-\beta((E_f - \mu)N_f + U_{ff}\sum_i w_{i\uparrow}w_{i\downarrow}))$$

$$\times \prod_{i,\sigma} \left(1 + \exp\left(-\beta \left(\epsilon_i^{\sigma} - \mu\right)\right) \right), \tag{3}$$

where $\beta = \frac{1}{\tau}$, $\tau = k_{\rm B}T/t$, μ is the chemical potential and the summation runs over all possible *f*-electron configurations. Thermodynamic quantities, as functions of temperature, have been calculated directly from the partition function by employing the standard statistical mechanics relations [7].

Though the condition of constant $\mu = U$ (the symmetric case) speeded up the numerical computations of thermodynamic properties significantly, we were able to perform the exact numerical study (over all possible f-electron configurations) only on small lattices up to L = 10 sites (for L = 8 and L = 10 the so-called "tilted" lattices [8] were used). To overcome this limitation we have used the Monte Carlo method. As the f-electron occupation number can be replaced by the classical variable w, it was not necessary to use the quantum Monte Carlo algorithm and thus our calculations are not restricted to the high-temperature regime. The classical Monte Carlo, where we have used the free energy

$$F(w) = (E_f - \mu)N_f + U_{ff}\sum_i w_{i\uparrow}w_{i\downarrow}$$
$$-\frac{1}{\beta}\sum_{i,\sigma} \ln\left(1 + \exp\left(-\beta\left(\epsilon_i^{\sigma} - \mu\right)\right)\right), \tag{4}$$

as the statistical weight in the Metropolis algorithm [9], allowed us to study the thermodynamic properties of the model on approximatively ten times larger lattices.



Fig. 2. Specific heat as a function of temperature $\tau = k_{\rm B}T/t$, for the CDW phase (a) and the SDW (b) phase. The insets represent temperature dependences of C_{τ} and S_{τ} defined in the text.

The typical examples of the $c_v(\tau)$ dependence in two dimensions for U = 2 and two different sets of U_{ff} and J values that represent two different ground states (the CDW phase and the SDW phase) are shown in Fig. 2. One can see that c_v curves as functions of τ show the two-peak structure. There is a sharp low-temperature peak and a broad high temperature peak in both cases. The high-temperature peaks are clearly of the Schottky type (there is a finite gap at the Fermi energy in the single-particle spectrum of h(w) for both the CDW phase and the SDW phase). In the insets of Fig. 2 we present τ -dependences of averages over generated ionic configurations of the f-electron structure factors

$$X^{\pm}(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{L} \sum_{j,k}^{L} [\exp\left(\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\left(\boldsymbol{R}_{j} - \boldsymbol{R}_{k}\right)\right) \\ \times \left(w_{j\uparrow} \pm w_{j\downarrow}\right) \left(w_{k\uparrow} \pm w_{k\downarrow}\right)].$$
(5)

The structure factors $C_{\tau} = \langle X^+(\pi,\pi) \rangle / L$ and $S_{\tau} = \langle X^-(\pi,\pi) \rangle / L$ change rapidly from 1 to ≈ 0 , near the temperature where the maximum of c_v appears. This suggests that the maximum of c_v is related to the breaking of the charge and spin ordering in localized subsystem.



Fig. 3. Specific heat as a function of temperature $\tau = k_{\rm B}T/t$, for the phase (c) and the phase (d) (Fig. 1). The insets represent temperature dependence of C_{τ} and S_{τ} defined in the text.

Unfortunately, the special type of charge and spin ordering that realizes at the symmetric case does not allow us to study another important problem, and namely, how realizes the transition from the low-temperature ordered phase to the high-temperature disordered phase for both spin and charge ordering. There are two possible scenarios: the spin and charge ordering can be destroyed simultaneously at the same critical temperature τ , or consecutively at two different temperatures. To examine this problem we have investigated the extended FKM in the unsymmetric case. In particular, we have considered two cases with ground-state configurations depicted in Fig. 1c and Fig. 1d. One can see that both configurations have such a form that breaking of one type of ordering, for example the spin ordering, need not be accompanied by breaking of the charge ordering. The numerical results obtained for model parameters corresponding to (c) and (d) phases at $\tau = 0$ are shown in Fig. 3. The temperature dependences of the specific heat and the charge/spin structure factors (for (c) phase: $C_{\tau} = 4\langle |X^+(0,\pi) - X^+(\pi,0)| \rangle/L$, $S_{\tau} = 4\langle |X^-(\frac{\pi}{2},\pi) - X^-(\pi,\frac{\pi}{2})| \rangle/L$, for (d) phase: $C_{\tau} = 4\langle |X^+(\pi,\pi)\rangle/L$, $S_{\tau} = 2\langle |X^-(0,\pi) + X^-(\pi,0)| \rangle/L$) show that the system behaves fully differently for (c) phase and (d) phase. In the first case both the charge and spin ordering disappear simultaneously at the same critical temperature τ , while in the second case the spin and charge ordering disappear at temperatures that differ significantly. Indeed, we have found that already temperature of the order 0.01 destroys fully the spin ordering for (d) phase, while the charge ordering persists up to $\tau_c \approx 0.25$ which is in a good agreement with results of Lemanski [10] obtained for infinite U_{ff} and fixed n_f .

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under grant LPP-0047-06. H.C. acknowledges support of Stefan Schwartz Foundation.

References

- L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
- [2] D.L. Khomskii, Quantum Theory of Solid, Ed. I.M. Lifshitz, Mir, Moscow 1982; C.D. Batista, Phys. Rev. Lett. 89, 166403 (2002).
- P. Farkašovský, Int. J. Mod. Phys. B 17, 4897 (2003); P. Farkašovský, H. Čenčariková, Int. J. Mod. Phys. B 19, 3603 (2005).
- [4] P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54, 7865 (1996);
 J.K. Freericks, V. Zlatić, Rev. Mod. Phys. 75, 1333 (2003).
- [5] U. Brandt, A. Fledderjohann, G. Hülsenbeck, Z.; Phys. B 81, 409 (1990); R. Lemanski, Phys. Rev. B 71, 035107 (2005).
- [6] P. Farkašovský, Eur. Phys. J. B 20, 209 (2001).
- [7] K. Michielsen, Int. J. Mod. Phys. B 7, 2571 (1993).
- [8] J. Oitmaa, D.D. Betts, Can. J. Phys. 56, 897 (1978).
- [9] M.M. Maśka, K. Czajka, Phys. Rev. B 74, 035109 (2006).
- [10] R. Lemanski, cond-mat/0702415v1.



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc



Phase transitions in the three-dimensional Falicov-Kimball model

Martin Žonda*, Pavol Farkašovský, Hana Čenčariková

Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonová 47, 040 01 Košice, Slovakia

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received 26 June 2009 Accepted 25 August 2009 by C. Lacroix Available online 31 August 2009

PACS: 71.27.+a 71.10Fd 71.30.+h

Keywords: D. Phase transitions D. Order–disorder effects D. Thermodynamic properties

1. Introduction

Since its introduction in 1969, the Falicov–Kimball model (FKM) has become an important standard model for a description of correlated fermions on the lattice [1]. It has been used in the literature to study a great variety of many-body effects in rare-earth compounds, of which valence transitions, charge-density waves and electronic ferroelectricity are the most common examples [2,3]. The Hamiltonian of the model can be written as a sum of three terms

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} d_i^+ d_j + U \sum_i f_i^+ f_i d_i^+ d_i + E_f \sum_i f_i^+ f_i,$$
(1)

where f_i^+ , f_i are the creation and annihilation operators for an electron in the localized state at lattice site *i* with binding energy E_f and d_i^+ , d_i are the creation and annihilation operators of the *d* electrons in the *d*-band Wannier state at site *i*. The first term of (1) is the kinetic energy corresponding to the quantum-mechanical hopping of the itinerant *d* electrons between sites *i* and *j*. These intersite hopping transitions are described by the matrix elements t_{ij} , which are -t if *i* and *j* are the nearest neighbours and zero otherwise (if not mentioned otherwise, all energies are measured in units of *t*). The second term represents the on-site Coulomb interaction between the localized and itinerant electrons. The third term stands for the localized *f* electrons whose sharp energy level is *E*.

Recent calculations showed that the FKM can yield the correct physics for a description of ground-state [4] as well as the

* Corresponding author. E-mail address: zonda@saske.sk (M. Žonda). The classical Monte-Carlo method is used to study the finite-temperature properties of the threedimensional (D = 3) Falicov–Kimball model in the symmetric case. It is shown that the critical temperature of the phase transition from the low-temperature ordered phase to the high-temperature disordered phase in D = 3 is considerably enhanced in comparison to the two-dimensional case (D = 2). A significant shift to higher values of the Coulomb interaction U (with respect to D = 2) is also found for the critical point U_c , at which the nature of the phase transition changes from the first to second order. In addition, the temperature dependence of the itinerant electron density of states (DOS) is analysed. For very low-temperatures we have observed a formation of a fine structure inside the principal gap that transforms to a pseudo-gap at higher temperatures and becomes temperature independent for sufficiently large temperatures. In this temperature region we have calculated DOS for different Coulomb interactions and found the Mott-Hubbard transition.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

thermodynamic [5] properties of rare-earth and transition-metal compounds (at least qualitatively). However, most of the results obtained for the FKM have been calculated for the limiting cases of D = 1, D = 2 and $D = \infty$ (where *D* is the dimension of the system) and it is not clear if these results hold also in the realistic case (D = 3). The first attempt to describe systematically the ground-state properties of the FKM in three dimensions has been made recently [6]. In the present paper we focus our attention to the thermodynamics of the three-dimensional FKM.

2. Method

Since in the FKM the *f*-electron occupation number $f_i^+ f_i$ of each site *i* commutes with the Hamiltonian (1), the *f*-electron occupation number is a good quantum number, taking only two values: $w_i = 1$ or 0, according to whether or not the site *i* is occupied by the localized *f* electron. The Hamiltonian (1) can be rewritten as

$$H = \sum_{i,j} h_{ij}(w) d_i^+ d_j + E_f N_f, \qquad (2)$$

where $h_{ij}(w) = t_{ij} + Uw_i \delta_{ij}$ and N_f is the number of f electrons. Thus the Hamiltonian (2), for a given f-electron configuration w defined on the three-dimensional lattice, is the second-quantized version of the single-particle Hamiltonian $h(w) = \mathbf{t} + U\mathbf{w}$. Therefore, the classical Metropolis algorithm [7,8], instead of the quantum Monte-Carlo (MC) algorithm, can be used directly for the investigation of thermodynamics of the FKM. Using the so called electronic free energy [8]

$$F(w) = (E_f - \mu)N_f - \frac{1}{\beta} \sum_{i} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}),$$
(3)

^{0038-1098/\$ –} see front matter 0 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.ssc.2009.08.035

(where $\beta = \frac{1}{\tau}$, $\tau = k_B T/t$, μ is the chemical potential and ϵ_i are the eigenvalues of the matrix h) the grand-canonical partition function can by written as $\Xi = \sum_{\{w\}} e^{-\beta F(w)}$, where the summation runs over all possible f-electron configurations. In analogy with the classical spin systems, the electronic free energy is used as the statistical weight in the Metropolis algorithm. The thermal averages can be expressed as

$$\langle X \rangle = \sum_{\{w\}} X^w \chi_w, \quad \text{where } \chi_w = \frac{e^{-\beta F(w)}}{\Xi}.$$
 (4)

The proper expression for the specific heat (at constant volume V and total number of particles N) can be obtained from the following equation:

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \left(E - \mu N\right)}{\partial T}\right)_{V,\mu} - T \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu}^{2}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T}},$$
(5)

where E is the internal energy. Another important quantity discussed in this paper is the structure factor defined as:

$$S_q^w(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2L} \sum_{j,k} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \left(w_j w_k \right), \tag{6}$$

where \mathbf{R}_j stands for the vector position of *j* site. The simulations started mostly at high temperatures with a random configuration. Data were generated typically with 10⁵ MC steps per site after discarding at least 3 × 10⁴ initial MC steps per site.

3. Results and discussion

Since the grand-canonical ensemble is used, the total number of particles is a function of chemical potential μ . Generally, this means a substantial complication, because for the required number of electrons, the chemical potential has to be found for each temperature. To avoid this complication, we consider only the symmetric point ($\mu = U/2, E_f = 0$) of the model. In the symmetric case $H - \mu N$ remains unchanged under the particlehole transformation and the average number of all electrons is N = L (where L is the lattice size). It is known [9], that for this case the ground-state *f*-electron configuration has the chessboard structure for all values of U > 0. Moreover, this configuration is stable even for the finite temperatures, with the U dependent critical temperature of the phase transition, as was shown for D =2 and $D = \infty$ [8,10]. We have observed a similar behavior for D = 3 by analyzing the temperature dependencies of the specific heat $C_{V,N}(\tau)$. The typical examples obtained for U = 2 and U = 8in three dimensions are shown in Fig. 1.

One can see that $C_{V,N}$ as a function of τ shows a sharp lowtemperature peak which scales with the lattice size. Hereby the structure factor $S_q(\pi, \pi)$ changes rapidly from 1 to ~0 (see insets in Fig. 1), near the temperature where the maximum of $C_{V,N}$ appears. These facts indicate that the sharp maxima are related to the breaking of the chessboard structure and their locations can be used to estimate the critical temperature of the phase transition from the low-temperature ordered phase to the high-temperature disordered phase. In addition, the critical temperatures for several values of U have been calculated also by using the standard Binder intersection method [11] and a nice correspondence of the results has been observed.

Fig. 2 shows the transition temperatures as functions of *U*. To be able to compare the critical temperatures obtained in different dimensions it is necessary to use the units of $t' = 2t\sqrt{D}$ instead of *t* [12]. In the limit of small Coulomb interactions the critical temperatures (in all shown dimensions) are comparable. It is evident that outside this limit the critical temperature in *D* = 3 is considerably enhanced in comparison to *D* = 2, and in opposite, it is considerably smaller than in *D* = ∞ . In addition, we have found



Fig. 1. Specific heat as a function of τ for U = 2 (a) and U = 8 (b) and different lattice sizes. The insets represent the temperature dependencies of the structure factor $S_q(\pi, \pi)$. The lines are only guides to the eye.



Fig. 2. The transition temperature τ_c of the half-filled FKM as a function of *U* obtained for D = 2 [8], $D = \infty$ [15] and D = 3. Units of $t' = 2t\sqrt{D}$ are used.

that the maximum of the critical temperature τ_c shifts to the higher values of U with the increasing dimension.

Let us now discuss the type of phase transitions at $\tau = \tau_c$. It is well-known that the FKM for $U \gg 1$ maps onto an antiferromagnetic Ising model $(J = t^2/U)$, therefore for a large U, the phase transition is of the second order. On the other hand, it was shown [8] that in two dimensions the FKM for $U \leq t$ undergoes a first order phase transition. Since the thermodynamic behavior of a finite system is smooth when it undergoes a phase transition for both the first order and the second order transition, it is often hard to determine a type of transition. To identify the first order phase transition we have used the method proposed by Challa, Landau and Binder [13], which was generalized for the large class of classical lattice models in the work of Borgs and Kotecký [14]. In the mentioned works, it was shown that in the case of the



Fig. 3. Probability distribution of the electronic free energy at temperatures close to the critical temperature for U = 2 and L = 216.



Fig. 4. Probability distribution of the electronic free energy at temperature close to the critical temperature for U = 4 computed for different lattice sizes. Inset represents P(F) at temperatures close to τ_c ($\tau = 0.205, 0.207, 0.209, 0.211$ from left to right) for U = 6 and L = 512.

first order phase transition one can describe the distribution of states by the sum of two Gaussians with typically rather different parameters. Therefore, if the system is close to the first order phase transition, the probability distribution of the electronic free energy P(F) has to consist of two Gaussians centered at different energies pertaining to the ordered and disordered phase. In Fig. 3 the distribution of electronic free energy P(F) for U = 2 and various temperatures near τ_c is shown. All curves have a double-peak structure, therefore there is clearly the first order phase transition at τ_c . The two-peaks character of P(F) near the temperature of the phase transition persists to surprisingly high values of U. The distribution of electronic free energy near the τ_c for U = 4 (Fig. 4) suggests that the first order phase transition can take place up to U = 4 in D = 3. Although the results obtained for lattice sizes up to L = 1000 support this suggestion, one should be careful in making definitive conclusions, since we are not able to exclude completely the influence of the finite size effects. For U > 4 we have observed only a simple one-peak structure of P(F) that confirms the second order phase transitions in the strong coupling region (see the inset in Fig. 4).

Besides the order of phase transitions also other properties of the FKM show a different behavior in the weak and strong coupling limit. For example, we have observed that the double occupancy per site δ as a function of temperature is clearly different for weak and strong interactions. Fig. 5 illustrates the typical temperature dependencies of the potential energy ($E_l = U\delta$) for U = 2 and U = 8. In both regimes E_l is approximately constant for $\tau \rightarrow 0$, while for $\tau \sim \tau_c E_l$ rapidly increases for $U < U_c$ and decreases for $U > U_c$, where $U_c \sim 4$.



Fig. 5. The potential energy E_l per site as a function of temperature for U = 2 (a), U = 8 (b) and different lattice sizes.



Fig. 6. DOS for U = 2 and U = 8 at various temperatures for L = 512. Note that the chemical potential is fixed at $\mu = U/2$ in all figures.

To reveal the influence of dimension D on the thermodynamic characteristics of the FKM we have also examined the d-electron density of states (DOS). In Fig. 6 the single-particle DOS for the



Fig. 7. The detail of the temperature evolution of the fine structure of DOS in the region of $0 \le \omega \le U$ for U = 2 and $\tau = \{0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.11, 0.118\}$ (from the bottom up in the figure) and for U = 4 and $\tau = \{0.135, 0.20, 0.35\}$ (from the bottom up in the figure) and $\tau \to \infty$ (dotted line).

three dimensional FKM is shown for U = 2 and U = 8 and various temperatures τ . We have found that for $\tau \rightarrow 0$ there is a gap of width U (at $\mu = U/2$) that is in agreement with the rigorous results for the ground state [16]. As the temperature is raised a fine structure appears in the DOS in the region of $0 < \omega < U$. We have observed that with increasing τ this fine structure transforms to a pseudo-gap in D = 3. This is illustrated in Fig. 7 where the details of the temperature evolution of DOS in the region of $0 \le \omega \le U$ for U = 2 and U = 4 are presented. In the limit of the weak Coulomb interaction, the sufficiently high temperature closes the pseudo-gap (Fig. 7(a)). For an intermediate U the depth of pseudo-gap decreases with increasing τ but a pseudo-gap persists even for $\tau \rightarrow \infty$ (Fig. 7(b)). Finally, for the strong coupling limit, the fine structure reduces the width of the gap but it still remains open even for $\tau \rightarrow \infty$ (Fig. 6(f)).

We have found that for temperatures only slightly higher than τ_c the DOS does not change with an increasing temperature. This allowed us to study the disordered phase (homogenous phase) in the $au
ightarrow \infty$ limit that is accessible to numerical simulations on much larger clusters. In Fig. 8 the DOS of the homogenous phase is shown for different U and different dimensions. One can see that for small values of U the three-dimensional DOS is almost the free electron DOS. As U increases, the pseudo-gap with a fine structure appears at the Fermi energy, and finally, in the limit of the strong Coulomb interactions the gap is opened. This illustrates the finite temperature Mott-Hubbard transition as a function of U in the real dimension. The same scenario has been observed also for $D \leq 2$ and $D = \infty$. Moreover, Fig. 8 shows that with increasing dimensions, the fine structure becomes smoother, and finally, transforms in the smooth maxima for $D = \infty$. Summarizing our results the following conclusions can be made for the homogeneous phase. In the weak coupling limit the character of DOS in $D = \infty$ is even closer to the realistic D = 3 case than the D = 2 case. The opposite is true in the strong coupling limit, where the DOS in infinite dimensions lacks the peaks and local minima near $\omega = \mu \pm U/2$. This fact can play an important role in the correct description of electronic correlations of real materials in D = 3 since these details are connected with the interaction between *f* and *d* electrons.

Acknowledgments

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under Grant No. 2/7057/27 and Slovak Research and Development Agency (APVV) under Grant LPP-0047-06 and VVCE-0058-07. H.C. acknowledges the support of the Stefan Schwartz Foundation.



Fig. 8. DOS in the homogenous phase computed for different *U* and different dimensions. The open boundary conditions and units of $t' = 2t\sqrt{D}$ are used. In the infinite dimension the DOS (computed by DMFT [17]) for the hypercubic lattice (solid line) and the Bethe lattice (dashed line) are plotted.

References

- L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 997.
 P. Farkašovský, Phys. Rev. B 52 (1995) R5463; P. Farkašovský, Phys. Rev. B 51 (1995) 1507.
 R. Lemanški, J.K. Freericks, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 196403; C.D. Batista, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 166403.
 P. Farkašovský, Internat. J. Modern Phys. B 17 (2003) 4897; P. Farkašovský, H. Čenčariková, Internat. J. Modern Phys. B 19 (2005) 3603; P.M.R. Brydon, M. Gulacsi, Phys. Rev. B 73 (2006) 235120; M. Žonda, P. Farkašovský, H. Čenčariková, Acta Phys. Polon. A 113 (2008) 291.
 P. Farkašovský, Phys. Rev. B 54 (1996) 7865; W. Chung, J.K. Freericks, Phys. Rev. B 57 (1998) 11955; C.A. Macédo, L.G. Azevedo, A.M.C. de Souza, Phys. Rev. B 64 (2001) 184441; P. Farkašovský, Solid State Commun. 135 (2005) 273.
 P. Farkašovský, H. Čenčariková, N. Tomašovičová, Eur. Phys. J. B 45 (2005) 479.

- [7] P. de Vries, K. Michielsen, H. De Raedt, Z. Phys. B 92 (1993) 353.

- P. de Vites, K. Michielsen, H. De Kaded, Z. Phys. B 22 (1995) 553.
 M.M. Maška, K. Czajka, Phys. Rev. B 74 (2006) 035109.
 J.K. Freericks, Phys. Rev. B 47 (1993) 9263.
 U. Brandt, R. Schmidt, Z. Phys. B: Condensed Matter 63 (1986) 45; U. Brandt, A. Fledderjohann, G. Hulsenbek, Z. Phys. B: Condensed Matter 81 (1990) 400. (1990) 409;
- U. Brandt, A. Fledderjohann, Z. Phys. B: Condensed Matter 87 (1992) 111. [11] K. Binder, Z. Phys. B 43 (1981) 119; M.S.S. Challa, D.P. Landau, K. Binder, Phys. Rev. B 34 (1986) 1841;
- M.S.S. Challa, D.P. Landau, K. Bilder, Phys. Rev. B 34 (1986) 1641
 G. Musial, Phys. Rev. B 69 (2004) 024407.
 W. Metzner, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 324.
 M.S. Challa, D.P. Landau, K. Binder, Phys. Rev. B 34 (1986) 1841.
 C. Borgs, R. Kotecký, J. Stat. Phys. 61 (1990) 79.
 L. Chen, J.K. Freericks, B.A. Jones, Phys. Rev. B 68 (2003) 153102.
 T. Kennedy, E.H. Lieb, Physica A 138 (1986) 320.
 L. Kerericky, Z. Jatić Pav, Mod Phys. 75 (2003) 1333.

- [17] J.K. Freericks, V. Zlatić, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 1333.