TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN

Gleichgewichtsthermodynamik des Hubbard-Modells für einen kubischen Cluster

Diplomarbeit
zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades
Diplom-Physiker

vorgelegt von

David Zwicker
geboren am 07.01.1984 in Karl-Marx-Stadt

Institut für Theoretische Physik
Fachrichtung Physik
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden
2009

Eingereicht am 25. März 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Ketzmerick, Technische Universität Dresden
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Richter, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Betreuer: Dr. R. Schumann, Technische Universität Dresden

Zusammenfassung

Das Hubbard-Modell wird auf einem Würfel mit acht Eckpunkten erneut betrachtet und durch die Nächste-Nachbar-Coulomb-Wechselwirkung und die Nächste-Nachbar-Austauschwechselwirkung erweitert. Zusätzlich wird das System einem Magnetfeld ausgesetzt. Das exakte Eigensystem wird bestimmt und der Grundzustand in Abhängigkeit aller Parameter klassifiziert. Einige thermodynamischen Kenngrößen, wie die magnetische Suszeptibilität, die spezifische Wärme, die Spinkorrelationsfunktionen und die Spektraldichte, werden untersucht. Auswirkungen auf das ausgedehnte Gitter werden anhand des Clustergasmodells und mittels periodischer Randbedingungen diskutiert. Im Vergleich zu den Ergebnissen anderer kleiner Cluster zeigt der Kubus ein komplexeres aber trotzdem vergleichbares Verhalten.
Darüber hinaus wird die exakte Lösung mit einer Störungsrechnung zweiter Ordnung basierend auf der analytischen Lösung verschiedener Basiscluster verglichen. Während die erste Ordnung nur bei hoher Korrelation vernünftige Ergebnisse liefert, muss für den Erfolg der Energiekorrekturen zweiter Ordnung die richtige Raumsymmetrie beachtet werden.

Abstract

The Hubbard model on an eight-site cubic cluster was revisited and extended by both nearest-neighbor Coulomb correlation and nearest-neighbor Heisenberg exchange. Additionally, the influence of a magnetic field is discussed. The exact eigensystem was computed and the ground state was classified in dependence on all parameters. Several thermodynamic quantities, including the magnetic susceptibility, the specific heat, the spin correlation functions and the spectral weight function, were calculated. The simple cubic lattice is discussed by means of the cluster gas approximation and periodic boundary conditions. Comparing to other small clusters, the cube shows more complex but still similar behavior.
Furthermore, the exact solution was compared to a second order perturbation theory based on the analytical solution of various elementary clusters. It was found, that utilizing the symmetry of the problem is key for the success of the energy corrections of second order, although already the first order approximation works reasonable well at high correlation.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**

2.1 Elektronen in zweiter Quantisierung 3

2.2 Definition des einfachen Hubbard-Modells 4

2.3 Erweiterungen des Hubbard-Modells 6

2.4 Globale Symmetrien 8

2.4.1 Allgemeine Spinsymmetrien 8

2.4.2 Raumsymmetrien für den Kubus 9

2.5 Lösungsverfahren 11

3 Exakte Ergebnisse **13**

3.1 Darstellung der Ergebnisse 13

3.2 Isolierter Cluster 14

3.2.1 Eigenschaften des Grundzustands 16

3.2.2 Magnetismus bei endlichen Temperaturen 20

3.2.3 Spezifische Wärmekapazität 24

3.2.4 Erweitertes Modell auf dem isolierten Cluster 25

3.3 Clustergasmodell 29

3.3.1 Eigenschaften des Grundzustands 30

3.3.2 Magnetismus 32

3.3.3 Anzeichen für den Mott-Übergang 36

3.3.4 Clustergas des erweiterten Modells 38

3.4 Zusammenfassung 40

4 Störungsrechnung **43**

4.1 Grundlagen 44

4.1.1 Darstellung des Störterms 45

4.1.2 Lösungsverfahren 46

4.2 Ergebnis 47

4.2.1 Abhängigkeit vom Korrelationsparameter U 47

4.2.2 Abhängigkeit vom Basiscluster 48

4.2.3 Abhängigkeit von der Teilchenzahl n 49

4.2.4 Thermodynamische Größen 51

4.3 Zusammenfassung 53

5 Ausblick **55**

Anhang **57**

A Teilchen-Loch-Symmetrie 59

B Raumsymmetrie 61

C Störungstheorie mit Entartung 67

Abbildungsverzeichnis **73**

Literaturverzeichnis **75**

1 Einleitung

Zentrale Fragen der Festkörperphysik nach dem Magnetismus, der Leitfähigkeit und anderen thermodynamischen Eigenschaften können für viele Stoffe durch erstaunlich einfache Modelle beschrieben werden. Das freie Elektronengas zeigt die wichtigsten Eigenschaften metallischer Leiter und gehört genauso zu den Grundlagen der Physikausbildung wie die Näherung stark gebundener Elektronen, welche die auftretenden Energiebänder und somit z. B. Isolatoren gut beschreiben kann. Andererseits besitzen einige Übergangs- und Seltenerdmetalle teilweise gefüllte d-Schalen, die durch beide Modelle nur schwer zu erfassen sind. In diesem Gebiet, wo die Leitungselektronen relativ stark wechselwirken, kann der Festkörper durch kleine Parametervariationen ein Metall-Isolator-Übergang zeigen, wie ihn MOTT beschrieben und dafür den Nobelpreis verliehen bekommen hat [1, 2]. Die Elektronen-Korrelation scheint die zentralen Ursache zu sein und es wurden verschiedene Wege vorgeschlagen, dieses Problem theoretisch zu beschreiben: BOHM und PINES betrachteten 1953 wenige Elektronen mit einer kurzreichweitigen Coulomb-Abstoßung im Elektronengasmodell [3]. Die selbe Beschränkung auf diesen Anteil der Wechselwirkungen wurde im gleichen Jahr im Pariser-Parr-Pople-Modell bei der Betrachtung kleiner Moleküle benutzt [4, 5].

Die Gitterstruktur des Festkörpers wurde erst 1963 in einer Arbeit von HUBBARD berücksichtigt [6]. Er schlug ein minimales Modell vor, das ausgehend von stark gebundenen Elektronen nur zwei Beiträge berücksichtigt: Die kinetische Energie der Elektronen, welche das Tunneln zu benachbarten Plätzen beschreibt und deren gegenseitige Coulomb-Abstoßung. Obwohl letztere langreichweitig ist, wird sie im Festkörper durch die umgebenden Atome abgeschirmt und HUBBARD beschränkte sie sogar auf den Fall, dass die Elektronen am gleichen Atom gebunden sind. Er entwickelte in der selben Arbeit eine erste Lösung auf Basis einer Green-Funktions-Technik, die er in einer späteren Publikation verfeinerte [7]. Fast gleichzeitig erkannten auch KANAMORI [8] und kurz danach GUTZWILLER [9] die Bedeutung für die Festkörperphysik. Das Modell wird heute einheitlich als *Hubbard-Modell* bezeichnet und dient als Standardmodell zur Beschreibung von Effekten korrelierter Elektronen [10].

Bis auf Spezialfälle, wie dem eindimensionalen [11, 12] und dem unendlich-dimensionalen Fall [13], ist das Hubbard-Modell noch nicht komplett gelöst. Die vorliegende Arbeit untersucht ein dreidimensionales Gitter, den einfach kubischen Kristall, welcher schon in mehreren Näherungen bearbeitet wurde: Eine Einteilchen-Greenfunktions-Technik führte 1969 zum Nachweis des oben erwähnten Mott-Übergangs [14] und 1988 konnten mit zwei Methoden, die schon von

HUBBARD bzw. GUTZWILLER vorgeschlagen wurden, einige thermodynamische Eigenschaften bestimmt werden [15]. Diese Methoden arbeiten störungstheoretisch, wodurch sie das exakte Spektrum nicht komplett bestimmen können und bzgl. ihrer Ergebnisse immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Ein anderer Ansatz besteht darin, das Gitter aus kleineren Abschnitten mit periodischen Randbedingungen aufzubauen. Durch Näherungen und einer Monte-Carlo-Simulation konnte HIRSCH 1987 kleine kubische Gitter mit 4^3 bis 6^3 Plätzen und gleichviel Elektronen behandeln und so z. B. die Ausrichtung benachbarter Spins zueinander berechnen und eine Tendenz zum Antiferromagnetismus nachweisen [16]. Die Größe der Cluster konnte mit schnelleren Rechnern erhöht werden, so dass STAUDT et al. im Jahr 2000 Cluster mit einer Kantenlänge von zwölf Atomen in einer ähnlichen Weise betrachten konnten [17].
Noch etwas konsequenter haben das Problem CALLAWAY et al. 1987 behandelt, indem sie das exakte Spektrum und die zugehörige Thermodynamik des Hubbard-Modells auf dem kubischen Gitter mit $2^3 = 8$ Plätzen betrachteten [18] und vier Jahre danach in der gleichen Gruppe TAN et al. auch die Spektralfunktion auswerteten [19]. Die Thermodynamik des Hubbard-Modells auf diesem Würfel ist auch das zentrale Thema dieser Diplomarbeit, so dass auf vorhandene Resultate an geeigneter Stelle eingegangen werden wird. Dank der Geschwindigkeit heutiger Computer können die Ergebnisse auf einen größeren Parameterbereich ausgedehnt und detaillierter berechnet werden. Außerdem werden weitere Wechselwirkungen hinzugefügt, welche die Einschränkungen von HUBBARD ein wenig abschwächen. Der Einfluss der verschiedenen Parameter wird anhand einiger thermodynamischer Größen untersucht werden, wobei vor allem auf die magnetischen Eigenschaften eingegangen wird.
Obwohl das Verständnis kleiner Cluster an sich wichtig ist [20], konnte gezeigt werden, dass sich acht Atome bzgl. des Hubbard-Modells in keinem Parameterregime zu einem gleichseitigen Kubus anordnen [21], so dass das hier betrachtete Modell evtl. nur in einer effektiven Umgebung, z. B. im Inneren eines Moleküls stabil wäre. Folglich liegt der Fokus dieser Arbeit auf dem einfach kubischen Gitter, dessen kleinste, nicht-triviale Einheit der Würfel darstellt. Es besteht von daher die Hoffnung, dass einige Eigenschaften des ausgedehnten Falls reproduzierbar sind. Nach einer auf den nächsten Seiten folgenden Einführung in die grundlegenden Konzepte werden die Ergebnisse in Kapitel 3 präsentiert.
Für eine Verallgemeinerung auf den ausgedehnten Fall wäre das Skalierungsverhalten der Cluster mit größerer Kantenlänge L interessant. Eine solche Betrachtung ist schwierig, da die Dimension $D = 4^{(L^3)}$ des Hilbertraumes rapide anwächst, so dass andere Wege zur Beschreibung des thermodynamischen Limes gesucht werden müssen. Eine viel diskutierte Variante nutzt störungstheoretische Konzepte, um mehrere Cluster zu verbinden und auf diese Weise die Effekte der finiten Beschreibung zu umgehen [22]. Dazu wird in Kapitel 4 eine Vorarbeit geleistet, wobei der vorher besprochene Kubus als Testsystem fungiert. Für eine Störungsrechnung wird dieses endliche System aus kleineren Bausteinen aufgebaut und somit ein Testsystem für die Untersuchung des o. g. Prinzips geschaffen, an dem die Näherungen quantitativ diskutiert werden.

2 Grundlagen

2.1 Elektronen in zweiter Quantisierung

Das Hubbard-Modell beschreibt Elektronen in der Näherung stark gebundener Elektronen. Mathematisch lässt sich dies gut im Formalismus der zweiten Quantisierung erfassen: Mit Hilfe von Erzeugungsoperatoren $c_{i\sigma}^\dagger$ und den zugehörigen Vernichtern $c_{i\sigma}$ kann einem Zustand ein Elektron mit Spin σ am Platz i hinzugefügt bzw. entnommen werden. Das Pauli-Prinzip wird dabei inhärent beachtet, so dass nicht zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Platz sein können. Die zugrundeliegende Algebra ergibt sich aus den fundamentalen Antikommutatoren

$$\left[c_{i\sigma}\,,\,c_{j\sigma'}^\dagger\right]_+ = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}\,, \qquad \left[c_{i\sigma}\,,\,c_{j\sigma'}\right]_+ = 0 \qquad \text{und} \qquad \left[c_{i\sigma}^\dagger\,,\,c_{j\sigma'}^\dagger\right]_+ = 0\,, \tag{2.1.1}$$

welche als $[A\,,\,B]_+ \equiv AB + BA$ definiert sind. In dieser Arbeit wird das Hubbard-Modell für Elektronen, also Spin-$\frac{1}{2}$-Fermionen, auf einem endlichen Gitter mit genau N Plätzen betrachtet. Dadurch ist die Indexmenge $i \in \mathbb{N}_N$ und $\sigma \in \{\uparrow,\downarrow\}$ beschränkt, wobei $\mathbb{N}_N := \{1,\ldots,N\}$ die Menge der ersten N natürlichen Zahlen bezeichnet. Der zugrundeliegende Hilbertraum $\mathcal{H}$ hat die Dimension $D = 4^N$, da jeder Platz vier mögliche Konfigurationen hat: unbesetzt $|0\rangle$, einfach besetzt $|\uparrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\rangle$ und doppelt besetzt $|\uparrow\downarrow\rangle$. Dieses Modell wird als Ein-Band-Hubbard-Modell bezeichnet, da den Elektronen pro Platz nur ein Orbital zur Verfügung steht [10]. Alle betrachteten Operatoren werden linear sein, so dass das gesamte Problem in das Gebiet der linearen Algebra verlagert werden kann, da $\mathcal{H}$ isomorph zu $\mathbb{C}^D$ ist [23]. Eine algorithmische Behandlung mit dem Computer wird so stark vereinfacht. Durch Anwendung der Erzeuger auf den teilchenfreien Zustand, das Vakuum $|\mathrm{vac}\rangle$, können alle möglichen Besetzungen

$$|\boldsymbol{n_{i\sigma}}\rangle := |n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}, \ldots, n_{N\uparrow}, n_{N\downarrow}\rangle = \prod_{i,\sigma}\left(c_{i\sigma}^\dagger\right)^{n_{i\sigma}}|\mathrm{vac}\rangle \quad \text{mit} \quad n_{i\sigma} \in \{0,1\} \tag{2.1.2}$$

generiert und durch einen $2N$-dimensionalen Multiindex $\boldsymbol{n_{i\sigma}} = \{n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, \ldots, n_{N\uparrow}, n_{N\downarrow}\}$ beschrieben werden. Wegen des letzten Antikommutators in (2.1.1) dreht sich das Vorzeichen beim Vertauschen zweier Erzeugungsoperatoren und die Reihenfolge der Anwendung ist nicht beliebig, sondern muss vielmehr in einer definierten *Normalordnung* erfolgen. Diese ist durch die explizite Anordnung der Besetzungszahlen $n_{i\sigma}$ angedeutet. Es gibt genau $2^{2N} = 4^N = D$ verschiedene Vektoren, die nach obigem Schema erzeugt werden können. Sie sind orthogonal,

so dass sie eine Basis von $\mathcal{H}$ bilden, welche im Folgenden als *generische Basis* bezeichnet wird. Für lineare Operatoren auf $\mathcal{H}$ ergibt sich damit eine generische Matrixdarstellung. Zusätzlich zu den oben eingeführten Leiteroperatoren werden wie gewöhnlich die Teilchenzahloperatoren

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \ , \qquad n_\sigma = \sum_{i=1}^{N} n_{i\sigma} \ , \qquad n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} \qquad \text{und} \qquad n = n_\uparrow + n_\downarrow \tag{2.1.3}$$

definiert[1], welche, angewendet auf einen Zustand, dessen Besetzungszahl bzgl. bestimmter Plätze und/oder Spineinstellungen angeben. Weiterhin lässt sich die Summe der Spins der Elektronen am i-ten Platz

$$S_{z,i} = \frac{1}{2}\left(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}\right) \ , \qquad S_{+,i} = S_{-,i}^\dagger = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \qquad \text{und} \qquad S_{\pm,i} = S_{x,i} \pm i S_{y,i} \tag{2.1.4}$$

ausdrücken, wobei die üblichen Leiteroperatoren $S_{\pm,i}$ eingeführt wurden, welche über die letzte Relation den komplette Spinvektor $\mathbf{S}_i = (S_{x,i}|S_{y,i}|S_{z,i})$ bestimmen. Diese Operatoren werden im Folgenden als *lokale Spinoperatoren* bezeichnet werden, da sie nur einen Platz des Gitters betreffen. Im Unterschied dazu werden *Gesamtspinoperatoren*

$$S_z = \sum_{i=1}^{N} S_{z,i} = \frac{1}{2}\left(n_\uparrow - n_\downarrow\right) \qquad \text{und} \qquad S_\pm = \sum_{i=1}^{N} S_{\pm,i} \tag{2.1.5}$$

definiert, welche Eigenschaften des kompletten Modells widerspiegeln. Das übliche Spinquadrat lässt sich dann ausdrücken als

$$S^2 = S_+ S_- + S_z^2 - S_z \qquad \text{mit} \qquad S_+ S_- = \sum_{ij} S_{+,i} S_{-,j} \ . \tag{2.1.6}$$

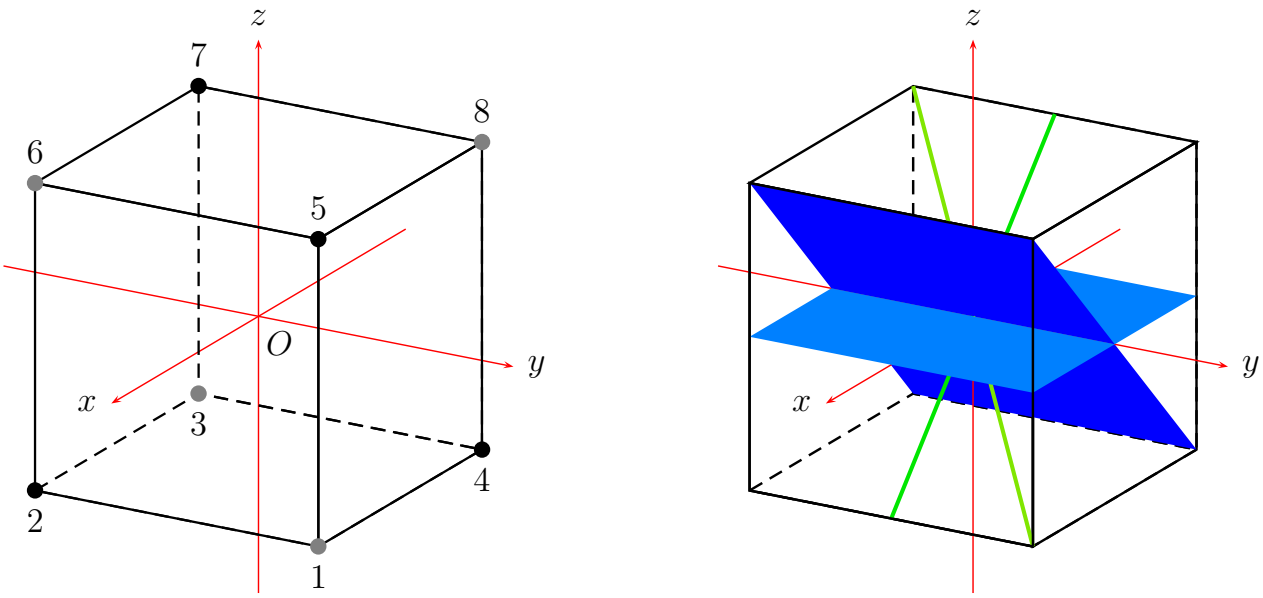
2.2 Definition des einfachen Hubbard-Modells

Nach der einleitenden physikalischen Motivation und der Definition der nötigen Operatoren wird das Hubbard-Modell nun mathematisch rigoroser und etwas abstrakter eingeführt: Nach Lieb ist es auf einem Graph

$$\Lambda = \Big(\underbrace{\left\{ \mathbf{r}_i \mid i = 1 \ldots N \right\}}_{\text{Eckpunkte}} , \underbrace{\left\{ (i,j) \mid i,j \in \mathbb{N}_N \right\}}_{\text{Kanten}} \Big) \tag{2.2.1}$$

definiert, welcher aus N Eckpunkten mit Ortskoordinaten $\mathbf{r}_i$ und ungeordneten Kanten (i,j) besteht [10]. Die Kanten stellen die Bindungen zwischen den Atomen $i \in \Lambda$ und $j \in \Lambda$ im

[1] In dieser Arbeit werden Operatoren nicht explizit gekennzeichnet, obwohl es genaugenommen in diesem Fall nötig wäre, da die Besetzungszahloperatoren $n_{i\sigma}$ fundamental verschieden von den Besetzungszahlen $n_{i\sigma}$ aus (2.1.2) sind. Da die Operatoren aber gerade die Besetzungszahlen als Ergebnis der Anwendung auf einen Vektor haben, wird hier auf eine Unterscheidung verzichtet.



(a) Definition des Kubus **(b)** Visualisierung der Symmetrien

Abbildung 2.2.1: Visualisierung des zugrundliegenden Kubus, wobei im linken Bild (a) die Bezeichnung der Eckpunkte und damit auch die Zuordnung der Ortsvektoren zu den Vertices des Graphs festgelegt ist. Die rechte Tafel (b) veranschaulicht die zahlreichen Symmetrien des Kubus. Dazu sind eine Auswahl der Spiegelebenen blau und Drehachsen grün hervorgehoben, wobei zu letzteren auch die roten Koordinatenachsen zählen. Zusätzlich gibt es eine Inversionssymmetrie bzgl. des Ursprungs O.

Festkörper dar und bestimmen damit die Nächste-Nachbar-Beziehungen. Für den in dieser Arbeit betrachteten Kubus erfolgt die Festlegung der Ortsvektoren und die Zuordnung der Eckpunkte und Kanten durch Abbildung 2.2.1a. Die Definition (2.2.1) ist noch zu allgemein gehalten, so dass für das Hubbard-Modell die möglichen Graphen eingeschränkt werden, was sich in folgender Liste von physikalisch motivierten Forderungen an den Graphen niederschlägt:

1. Einfach: Maximal eine Kante zwischen zwei Eckpunkten
2. Verbunden: $\forall m, n \in \Lambda \exists \{ i_1, \ldots, i_l \in \Lambda \mid i_1 = m, i_l = n \} : (i_k, i_{k+1}) \in \Lambda, k = 1 \ldots l-1$
3. Schleifenfrei: $\forall i \in \Lambda : (i, i) \notin \Lambda$
4. Ungerichtet: $(i, j) \in \Lambda \Rightarrow (j, i) \in \Lambda$

Die beiden eingangs besprochenen Wechselwirkungen, die im Hubbard-Modell berücksichtigt werden, lassen sich nun mit Hilfe des Graphs leicht formulieren: Die lokale Coulomb-Abstoßung wirkt ausschließlich an den Eckpunkten, wenn genau zwei Elektronen den Platz besetzen. Es wird in dieser Arbeit von einem isotropen Modell ausgegangen, bei dem die Elektronen an jedem Platz die gleiche Coulomb-Abstoßung U spüren. Der komplette Beitrag zum Hamiltonian ergibt sich folglich durch Addieren der Doppelbesetzungen: $\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$.
Im Gegensatz dazu lässt sich das Springen zu einem benachbarten Platz mit Hilfe der Kanten

des Graphs beschreiben. Wieder wird von einem isotropen Modell ausgegangen, bei dem alle Kanten gleichberechtigt sind und die kinetische Energie t zugeordnet werden kann. Das Hüpfen eines Elektrons mit Spin σ von i nach j ist genau dann möglich, wenn $(i,j) \in \Lambda$, der Platz i besetzt und j unbesetzt ist. In zweiter Quantisierung lässt sich dies durch das Produkt $c^\dagger_{j\sigma} c_{i\sigma}$ ausdrücken, d. h. das Elektron wird erst am Platz i vernichtet und dann bei j wieder erzeugt. Der komplette Hamiltonian lautet unter Berücksichtigung dieser beiden Beiträge

$$H = t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} c^\dagger_{j\sigma} c_{i\sigma} + U \sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \,, \tag{2.2.2}$$

wobei der erste Summand im Folgenden als *Hüpfterm* H_t bezeichnet wird. Der zweite Beitrag wird hier *Hubbard-Beitrag* H_U genannt, wobei für den zugehörigen Parameter U auch die Bezeichnung *Korrelationsparameter* auftreten wird, da das Hubbard-Modell das Standardmodell korrelierter Elektronen darstellt und der Hubbard-Beitrag diese Korrelation zwischen den ansonsten unabhängigen Teilchen vermittelt. Da der Graph Λ ungerichtet ist, stellt die erste Summe sicher, dass auch die adjungierten Terme auftauchen. Die Hermitizität des Hamiltonians ist somit gesichert, da alle Teilchenzahloperatoren ebenfalls hermitesch sind.

2.3 Erweiterungen des Hubbard-Modells

Neben den beiden fundamentalen Beiträgen können dem Hamiltonian noch weitere Summanden hinzugefügt werden. Eine oft betrachtete Modifikation besteht darin, Teilchenfluktuationen zuzulassen, indem ein Elektronenbad hinzugefügt und das Modell im großkanonischen Ensemble betrachtet wird. Wie gewöhnlich koppelt dabei das chemische Potential μ des Teilchenbads linear an die Gesamtteilchenzahl n des Systems. In diesem Sinne wird hier auch von den großkanonischen Energieniveaus gesprochen, wobei μ dann einfach als ein äußerer Parameter aufgefasst wird. Im kanonischen Fall ohne Teilchenbad muss folglich die Teilchenzahl fixiert werden, d. h. $n \in \mathbb{N}_{2N}$ ist ein diskreter Parameter.

Weiterhin ist der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes h interessant. Die Ankopplung erfolgt der Einfachheit halber wieder nur linear an einen Operator, den Gesamtspin S_z. Diese *Zeeman-Näherung* vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Bahndrehimpuls der Elektronen [24]. Beide Erweiterungen sind so fundamental, dass sie oft noch zum einfachen Hubbard-Modell gerechnet werden.

Eine echte Verbesserung der in der Einleitung aufgeführten Vereinfachungen stellt die Berücksichtigung langreichweitiger Effekte der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen dar. Bisher wurde diese nur für Teilchen am gleichen Platz betrachtet, so dass die nächstliegende Erweiterung die nächsten Nachbarn betrifft. Diese Wechselwirkung wird hier mit einem unabhängigen Parameter W versehen, da dann beide Coulomb-Terme und ihr Einfluss auf das System

unabhängig betrachtet werden können. Dieser Term lässt sich im Formalismus der zweiten Quantisierung wieder über den Graph ausdrücken, denn er liefert genau dann einen Beitrag, wenn Elektronen beliebigen Spins auf benachbarten Atomen sitzen. HUBBARD selbst hat die einzelnen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Plätzen quantitativ abgeschätzt und konnte so zeigen, dass für 3d-Elektronen in Übergangsmetallen die lokale Wechselwirkung $U \approx 20\,\mathrm{eV}$ beträgt [6]. Die Coulomb-Abstoßung der nächsten Nachbarn ist schon stark abgeschirmt und liegt bei $W \approx 2.5\,\mathrm{eV}$. Hierbei spielt noch die Anzahl der nächsten Nachbarn im Model – die Koordinationszahl K – eine Rolle, wodurch für jeden Platz die maximale Anzahl der Wechselwirkungspartner durch $2K$ gegeben ist.

Abschließend wird dem Modell noch ein weiterer Term hinzugefügt, der die Austausch-Wechselwirkung der Spins $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ auf benachbarten Plätzen beschreibt [25, Kap. 8.2]. Diese Wechselwirkung entspricht der des Heisenberg-Modells [26], welches für den Kubus schon 1962 analytisch gelöst wurde [27], und kann durch die bisher eingeführten Operatoren ausgedrückt werden:

$$\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j = \frac{1}{2}\left(S_{+,i}S_{-,j} + S_{-,i}S_{+,j}\right) + S_{z,i}S_{z,j}\ . \tag{2.3.1}$$

Das Hubbard-Modell mit diesen beiden zusätzlichen Wechselwirkungen wird unter dem Begriff des *erweiterten Hubbard-Modells* zusammengefasst [28]. Unter Berücksichtigung des Magnetfelds und des Teilchenbads lautet der vollständige Hamiltonian

$$H = t\sum_{(i,j)\in\Lambda}\sum_{\sigma} c^{\dagger}_{j\sigma}c_{i\sigma} + U\sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} - \mu n - hS_z + \frac{W}{2}\sum_{(i,j)\in\Lambda} n_i n_j + \frac{J}{2}\sum_{(i,j)\in\Lambda}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j\ , \tag{2.3.2}$$

wobei die Parameter W und J halbiert werden, um die doppelte Berücksichtigung aller Kanten auf Grund des ungerichteten Graphs zu korrigieren. Die beiden letzten Summanden werden im Folgenden als *nn-Coulomb-Beitrag* H_W und *Austauschbeitrag* H_J bezeichnet. Dabei sind die Vorzeichen zu beachten, da z. B. im letzten Term die parallele Ausrichtung der Spins an benachbarten Plätzen durch ein negatives J zur Energieabsenkung führt, während ein positives J die entgegengesetzte Spin-Orientierung bevorzugt. Dies entspricht nicht der konventionellen Vorzeichenregel des Heisenberg-Modells. Da hier aber immer der volle Parameterbereich abgedeckt werden wird, sind alle Ergebnisse leicht übertragbar.

Im Experiment sind die Parameter t, U, W und J, welche den Festkörper beschreiben, i. A. nicht unabhängig und können auch nur schwer direkt manipuliert werden. Sie hängen stark von der verwendeten Substanz ab, wobei vor allem die letzten drei Werte durch den Atomabstand beeinflusst werden, der über den angelegten Druck variiert werden kann. Somit ist ein experimentelles Abtasten zumindest eines Teils der später gezeigten Ergebnisse möglich. Um allen möglichen Konfigurationen gerecht werden zu können, werden alle Parameter in dieser Arbeit als frei angesehen.

2.4 Globale Symmetrien

Der eingeführte Hamiltonian wird in diesem Abschnitt auf seine Symmetrien untersucht. Sie liefern zum Einen eine gute Einsicht in die möglichen Lösungen und damit das Verhalten des Systems und dienen zum Anderen der Vereinfachung des Problems, so dass eine detaillierte Diskussion notwendig ist. Die folgenden beiden Unterabschnitte unterscheiden dabei zwischen allgemeingültigen und geometriebezogenen Symmetrien im Hubbard-Modell.

2.4.1 Allgemeine Spinsymmetrien

Für das Hubbard-Modell lassen sich vier Observablen angeben, welche mit dem Hamiltonian und untereinander vertauschen und damit ein gemeinsames Eigensystem besitzen [10]. Zwei dieser Operatoren wurden schon eingeführt: Der Gesamtspin S^2 und seine Projektion S_z, welche die Generatoren einer SU(2)-Symmetrie des Modells darstellen. Die physikalische Interpretation ist die Erhaltung einer Komponente des Gesamtspins und die Invarianz gegenüber dem Umklappen aller Spins. Dies ist in starker Analogie zum bekannten Wasserstoffproblem, so dass auch hier anstatt des Spinquadrats eine magnetische Quantenzahl m_S zugeordnet werden kann: $S^2 |\phi\rangle = m_S(m_S+1) |\phi\rangle$. Diese Zahl wird im Folgenden mit $S \equiv m_S$ bezeichnet und ist nicht mit dem Spinquadrat zu verwechseln, welches Operatorcharakteristik hat. Für die Charakterisierung eines Zustands wird von nun an S bevorzugt werden, da dann die möglichen Einstellungen der Spinprojektion $|S_z| \leq S$ schnell zu erkennen sind.
Interessanterweise gibt es eine weitere SU(2)-Symmetrie, welche sich durch zwei zusätzliche Observablen

$$R_z = \sum_j R_{z,j} = \frac{1}{2}(n - N) \qquad \text{und} \qquad R^2 = R_+ R_- + R_z^2 - R_z \tag{2.4.1}$$

beschreiben lässt, deren Analogie zu den Spinoperatoren so stark ist, dass sie als *Pseudospin* $\mathbf{R}$ bezeichnet werden. Auf Grund des affinen Zusammenhangs zwischen R_z und n ist auch die Gesamtteilchenzahl eine Erhaltungsgröße, während entsprechend zu S^2 die Erhaltung des Pseudospinquadrats als Teilchen-Loch-Symmetrie interpretiert werden kann, d. h. das Modell mit n Elektronen – und folglich $m = 2N - n$ Löchern – ist äquivalent zur Betrachtung des Modells mit m Elektronen und n Löchern. Dies wird in Anhang A explizit gezeigt.
In der Definition (2.4.1) tauchen noch nicht eingeführte Operatoren auf: Das Produkt der Leiteroperatoren $R_\pm$ wird analog zu (2.1.6) als $R_+R_- = \sum_{ij} R_{+,i}R_{-,j}$ definiert, während die Komponenten der lokalen Operatoren $\mathbf{R}_i$ ähnlich wie in (2.1.4) festgelegt sind:

$$R_{z,j} = \frac{1}{2}(n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} - 1) \ , \qquad R_{+,j} = R_{-,j}^\dagger = \eta_j c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \ , \qquad R_{\pm,j} = R_{x,j} \pm i R_{y,j} \ . \tag{2.4.2}$$

Um die R^2-Symmetrie zu gewährleisten, wurden in der Definition der lokalen Leiteroperato-

ren $R_{\pm,j}$ Vorfaktoren η_j eingefügt, welche wie folgt zu bestimmen sind: Der Betrag dieser Faktoren muss 1 sein, damit die Konsistenz zur Definition von $R_{z,j}$ gewahrt wird. Die Bestimmungsgleichung für das Vorzeichen lässt sich aus dem geforderten Verschwinden des Kommutators von R^2 mit H herleiten und führt auf die Forderung $\eta_i \stackrel{!}{=} -\eta_j \; \forall (i,j) \in \Lambda$, d. h. die Vorfaktoren benachbarter Plätze müssen unterschiedliches Vorzeichen besitzen. Die Bedingung ist nur für *zweiteilige* Graphen

$$\Lambda = A \cup B \qquad i \in A \wedge j \in A \Rightarrow (i,j) \notin \Lambda \qquad i \in B \wedge j \in B \Rightarrow (i,j) \notin \Lambda \tag{2.4.3}$$

erfüllbar, welche sich in genau zwei disjunkte Punktmengen A und B, jeweils ohne innere Kanten, zerlegen lassen. Der in dieser Arbeit betrachtete Kubus erfüllt diese Bedingung, was aus der unterschiedlichen Farbgebung der Eckpunkte in Abbildung 2.2.1a ersichtlich wird, so dass R^2 eine Symmetrie darstellt. Im erweiterten Hubbard-Modell wird sie jedoch durch den nn-Coulomb-Beitrag zerstört, so dass sie dort nicht ausgenutzt werden kann.

Die vier hier besprochenen Operatoren S_z, S^2, R_z und R^2 (für $W/t \neq 0$) bilden zusammen mit H ein System paarweise kommutierender Observablen und besitzen daher ein gemeinsames Eigensystem, d. h. die Basis des Hilbertraumes kann so gewählt werden, dass alle Operatoren Diagonalgestalt haben. Dies wird ausgenutzt, indem mit einem einfach zu diagonalisierenden Spinoperator[2] der komplette Raum in orthogonale Unterräume, aufgespannt durch die Eigenvektoren zu gleichen Eigenwerten, zerlegt wird. Die Eigenwerte sind genau die *Quantenzahlen* der Zustände aus diesem Unterraum. Der nächste Operator kann nun exklusiv auf jedem dieser Unterräume betrachtet werden, was die Dimension der zu diagonalisierenden Matrix stark verringert. Sukzessive wird der komplette Raum zerlegt, so dass das komplizierte Eigenwertproblem der Hamiltonmatrix nur auf kleineren Unterräumen betrachtet werden muss.

Prinzipiell lassen sich für das Hubbard-Modell – zumindest für die eindimensionale Kette – unendlich viele Erhaltungsgrößen angeben [29]. Dies sichert die Integrierbarkeit des Systems. Die zugehörigen Operatoren haben eine komplizierte Gestalt im Vergleich zum Hamiltonian selbst, so dass sie nicht im obigen Sinne für eine Zerlegung der Basis genutzt werden können, da dabei eine Diagonalisierung nötig wäre. Die vier genannten Operatoren sind somit die einzigen, die zur Erzeugung der Blockstruktur genutzt werden, wobei der folgende Abschnitt ein weiteres Verfahren vorstellt, mit dem die Unterraumdimensionen noch weiter reduziert werden können.

2.4.2 Raumsymmetrien für den Kubus

Die räumliche Symmetrie des Hubbard-Modells äußert sich bei der Untersuchung des Hamiltonoperators unter räumlichen Transformationen T_{R}, wozu Drehung, Spiegelung und Inversion

[2] Die Reihenfolge ist prinzipiell egal, da aber S_z und R_z in der generischen Basis diagonal sind, empfiehlt es sich, mit diesen zu beginnen. In dieser Arbeit wurde immer die Reihenfolge R_z, S_z, S^2 und ggf. R^2 gewählt.

der Ortskoordinaten $\mathbf{r}$ zählen[3]. Die einzelnen Symmetrieelemente sind für den Kubus in Abbildung 2.2.1b veranschaulicht.

In der hier gewählten Notation wird die räumliche Anordnung der Gitterpunkte durch den Graph Λ bestimmt, so dass dessen Betrachtung ausreicht. Damit eine Transformation T_R den Hamiltonoperator invariant lässt, ist eine notwendige Bedingung, dass alle Eckpunkte aufeinander abgebildet werden, d. h. die Koordinatentransformation muss durch eine Permutation P dieser Punkte beschrieben werden können. Weiterhin müssen auch alle Kanten aufeinander abgebildet werden und es ergibt sich zusammenfassend

$$\mathbf{r}_i' := T_\mathrm{R}\mathbf{r}_i \stackrel{!}{=} \mathbf{r}_{P(i)} \qquad\qquad (i,j) \in \Lambda \stackrel{!}{\Leftrightarrow} (P(i),P(j)) \in \Lambda \; . \tag{2.4.4}$$

Der Hamiltonoperator und die vier Symmetrieoperatoren des vorherigen Abschnitts bleiben unter solch einer Permutation der Indizes invariant, da immer über alle Eckpunkte und alle Kanten summiert wird. Die Menge der Transformationen, die (2.4.4) erfüllen, wird *Punktgruppe* genannt, wobei die innere Verknüpfung die Hintereinanderausführung ist. Die Behandlung kann nun mit den Mitteln der Gruppentheorie erfolgen, welche im Anhang B kurz abgerissen wird. Für den Kubus wird die zugehörige Punktgruppe mit $\mathrm{O_h}$ bezeichnet [30], aus deren Charaktertafel in Tabelle B.1.1 entnehmbar ist, dass es zehn verschiedene räumliche Konfigurationen (irreduzible Repräsentationen Γ_p) gibt. Sie besitzen jeweils die Dimension d_p, die in der ersten Spalte der Charaktertafel zu finden ist. Die Dimension entspricht der Anzahl äquivalenter Unterräume für jede Darstellung, d. h. ein Zustand zu Γ_p ist inhärent d_p-fach entartet[4]. Das Ergebnis der kurzen Zusammenfassung im Anhang B sind *Gruppenprojektoren*

$$\mathcal{P}^p_m = \frac{d_p}{g} \sum_{a \in \mathrm{O_h}} \Gamma^p(a)^*_{mm} T(a) \; , \tag{2.4.5}$$

welche die richtigen Unterräume bzgl. der m-ten Dimension der irreduziblen Darstellung Γ_p auswählen. Hierbei ist $g = 48$ die Anzahl der verschiedenen Gruppenelemente a und $T(a)$ bezeichnet die zugehörige Raumtransformation, die auf die Basisvektoren des zu zerlegenden Raumes wirkt. Für den dreidimensionalen Ortsraum wären dies dreidimensionale Matrizen, welche im hier besprochenen Fall aber nicht anwendbar sind, da das Modell im Hilbertraum $\mathcal{H}$ definiert wurde. Die Eleganz des Verfahrens besteht nun darin, die beiden Räume zu verknüpfen: Wie in Gleichung (2.4.4) gezeigt, müssen die dreidimensionalen Transformationen $T(a)$ auf Permutationen $P(a)$ des Graphs zurückführbar sein. Diese lassen sich wiederum immer

[3] Im ausgedehnten Fall können auch Translationen Symmetrieoperationen sein, so dass dann die komplette Raumgruppe betrachtet werden muss. Bei endlichen Modellen ist hingegen die hier beschriebene Punktgruppe ausreichend.

[4] Zusätzlich zur räumlichen Entartung können natürlich noch Entartungen bzgl. der anderen Symmetrieoperatoren oder auch zufälliger Herkunft auf Grund einer speziellen Parameterlage kommen. Deren Vielfachheit muss dann mit der Darstellungsdimension d_p multipliziert werden, um die endgültige Vielfachheit des Energieniveaus zu erhalten.

durch eine Abfolge von Transpositionen P_{ij} beschreiben, welche nun mit Hilfe des Fermion-Vertauschungs-Operators J_{ij} [23] aus Anhang B.4 auf Elemente aus $\mathcal{H}$ angewandt werden:

$$\underbrace{T(a)}_{\text{Ortsraum}} \leftrightarrow \underbrace{P(a) \leftrightarrow \{\, P_{ij} \,\}}_{\text{Graph}} \leftrightarrow \underbrace{\{\, J_{ij} \,\}}_{\text{Hilbertraum}} \quad .$$

Dieses allgemeine Schema ermöglicht die algorithmische Ausnutzung alle Symmetrien zur Lösung des Hubbard-Modells auf endlichen Clustern.

2.5 Lösungsverfahren

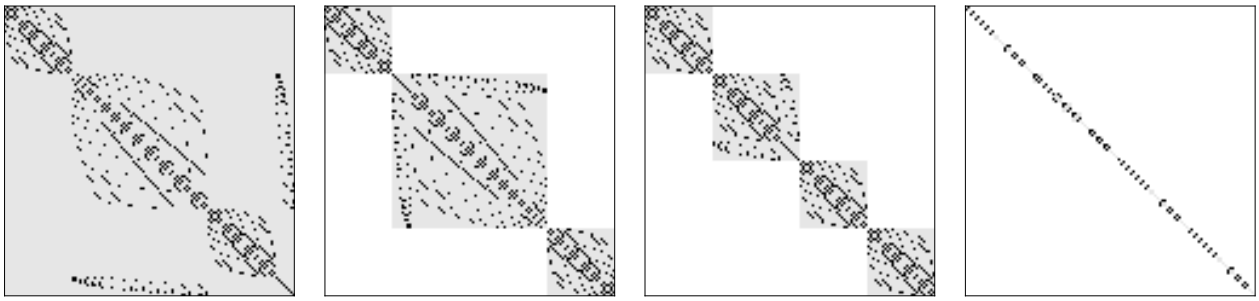
Die Lösung des Problems ist durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\,|E_n\rangle = E_n\,|E_n\rangle \tag{2.5.1}$$

bestimmt, welche durch Diagonalisierung der Matrixdarstellung des Hamiltonoperators H gelöst werden kann. Für die numerische Rechnung ist es sinnvoll, die Gleichung (2.5.1) einheitenlos zu machen, d. h. es wird eine typische Energie $E_{\text{typ}} := t$ eingeführt, um den Parameterraum zu minimieren. In machen Publikationen wird der Hüpfterm mit negativem Vorzeichen geführt, was hier mit einer Definition der typischen Energie zu $-t$ erreicht werden kann. Das Spektrum des Hamiltonians ist aber unabhängig vom Vorzeichen von t, wenn der zugrundeliegende Graph zweiteilig ist, was in allen hier besprochenen Geometrien der Fall sein wird [11]. Folglich sind beide Fälle gleichermaßen abgedeckt.

Unter Ausnutzung der beiden SU(2)-Symmetrien[5] und der Gruppenprojektoren aus dem vorherigen Abschnitt wird das 4^8-dimensionale Eigenwertproblem auf viele kleinere Matrizen aufgeteilt. Diese sind anschließend einfach zu diagonalisieren und ermöglichen so überhaupt erst eine komplette Berechnung der Eigenfunktionen mit heutigen Mitteln. Abbildung 2.5.1 zeigt am Beispiel der Hamiltonmatrix für zwei Elektronen die effektive Zerlegung des Hilbertraumes und die damit einhergehende Reduktion der Komplexität des Problems. In Bild (a) ist die Matrix zwar dünnbesetzt, aber trotzdem über den kompletten Raum ausgebreitet, während nach Anwendung der S_z-Zerlegung in (b) drei Blöcke sichtbar sind, wobei die äußeren beiden zu $S_z = \pm 1$ gehören. Der mittlere Block hat die Quantenzahl $S_z = 0$ und kann mit Hilfe des Gesamtspins noch in die Unterblöcke zu $S = 0$ und $S = 1$ zerlegt werden, was in (c) dargestellt ist. Hierbei ist auch erkennbar, dass die beiden Blöcke zu $S_z = \pm 1$, welche ebenfalls $S = 1$ besitzen, die gleiche Größe haben und sogar die gleiche Besetzungsstruktur zeigen. Die Dia-

[5] Die Spinsymmetrie besteht aus der Spin- und der Pseudospinsymmetrie, welche beide SU(2)-Gestalt haben. Die komplette Spingruppe ist jedoch $\mathrm{SO}(4) = \mathrm{SU}(2) \times \mathrm{SU}(2)/Z_2$, da die Inversion in beiden Gruppen nur mit einem Operator im Hilbertraum korrespondiert [31]. Die physikalische Konsequenz ist, dass im hier betrachteten Modell in jedem Zustand die z-Komponente des Spins und des Pseudospins jeweils beide halbzahlig oder beide ganzzahlig sein müssen, d. h. eine gerade Besetzungszahl impliziert ganzzahligen Gesamtspin S.



(a) nach R_z **(b)** nach S_z **(c)** nach S^2 **(d)** nach Γ

Abbildung 2.5.1: Darstellung der Symmetriereduktion am Beispiel der 120-dimensionalen Hamiltonmatrix auf dem Unterraum zu $n = 2$ Elektronen. Die Basis zum Erzeugen der Matrix wurde mit den Symmetrieoperatoren sukzessive in kleinere Unterräume zerlegt, so dass die Blockstruktur sichtbar wird. Weiße Bereiche bezeichnen Matrixelemente, die Null sind, da sie außerhalb dieser Blöcke liegen. Hellgraue Bereiche deuten ebenfalls verschwindende Elemente an, die aber innerhalb eines Unterraumes liegen, während die schwarzen Punkte endliche Matrixelemente und damit die Besetzungsstruktur kennzeichnen.

gonalisierung dieser drei Unterblöcke wird bei abwesendem Magnetfeld das gleiche Spektrum ergeben. Die Zerlegung nach R^2 liefert für $n = 2$ keine Verbesserung und wird deshalb nicht dargestellt. Die Gruppenprojektoren in (d) haben hingegen einen großen Einfluss und zerlegen die komplette Hamiltonmatrix in Blöcke mit maximaler Dimension vier. Damit kann das Eigensystem für zwei Elektronen analytisch angegeben werden, worauf hier aber verzichtet wird, da die Nullstellen der charakteristischen Polynome vierter Ordnung lange Ausdrücke sind, die wenig Einblick bieten.

Für höhere Besetzungszahlen ist eine analytische Lösung prinzipiell nicht zu erreichen, da der größte Unterraum für drei Elektronen nach Anwendung aller Symmetrien die Dimension zwölf besitzt. Werden alle Teilchenzahlen betrachtet, hat die größte Matrix die Dimension 88, was im Vergleich mit dem kompletten Hilbertraum immer noch einer Reduktion um fast drei Größenordnung gleichkommt. Dadurch ist es nicht nur möglich, das komplette Spektrum innerhalb weniger Sekunden zu erzeugen, sondern es steigt auch die numerische Stabilität der verwendeten `LAPACK`-Routinen [32] zur Diagonalisierung der Matrizen, so dass die abgeschätzte relative Genauigkeit der Energieeigenwerte bei 10^{-7} liegt. Diese Vorteile werden mit der aufwändigen Symmetriezerlegung erkauft, welche im hier vorliegenden Fall mit der Hilfe von `Mathematica` [33] durchgeführt wurde. Dies lieferte die symmetrisierte Basis und die zugehörige Matrixdarstellung des Hamiltonoperators in analytischer Form für alle Parameterwerte. Die verwendeten symbolischen Bibliotheken hätten allein für die Anwendung der Gruppenprojektoren ca. 15 Wochen benötigt. Durch Parallelisierung konnte der reale Zeitaufwand gesenkt werden.

3 Exakte Ergebnisse

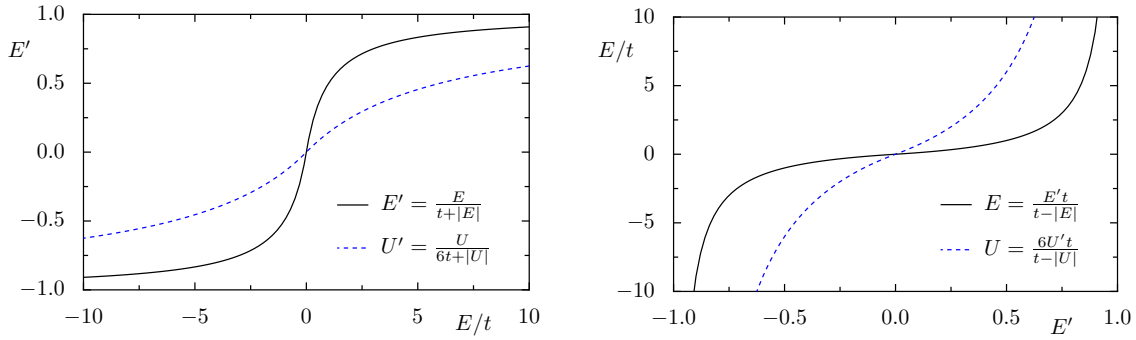
Aus dem kompletten Spektrum und den zugehörigen Eigenfunktionen können im Prinzip alle thermodynamischen Größen berechnet werden. Einige der Resultate wurden schon in früheren Arbeiten erlangt, wobei hier vor allem die eingangs erwähnten Arbeiten von CALLAWAY et al. und TAN et al. zu nennen sind, die 1987 bzw. 1991 entstanden [18, 19]. Der Kubus wurde auch schon 1979 von TAKAHASHI im Limes unendlich hoher Coulomb-Abstoßung U untersucht [34]. Dieser als t-J-Modell bekannte Fall [35, Kap. 12.6] schließt doppelt besetzte Plätze aus, wodurch die Dimension des Hilbertraumes um eine Größenordnung auf $3^8 = 6361$ reduziert wird. Ein Jahr später konnte KAWABATA die Grundzustandsenergie des kompletten Modells näherungsweise bestimmen und die zugehörigen Quantenzahlen angeben [36]. 1996 verglichen FANO et al. die exakten Energiewerte bei Halbfüllung mit drei verschiedenen Näherungsmethoden [37], berechneten aber keine thermodynamischen Größen. In Hinblick auf die Hochtemperatur-Supraleitung wurde der Kubus von FERNANDO et al. 2007 erwähnt [38], wobei eine umfassendere Publikation angekündigt wurde.
Nach einer kurzen Einleitung in die für diese Arbeit gewählte Darstellung der Resultate werden in den folgenden Abschnitten einige Ergebnisse der zitierten Arbeiten erwähnt und neue vorgestellt.

3.1 Darstellung der Ergebnisse

Durch das breite Einsatzgebiet des Hubbard-Modells sind zum Einen eine Vielzahl verschiedener relevanter Parametersätze denkbar, während es zum Anderen eine starke Vereinfachung der realen Situation darstellt, so dass der direkte Vergleich mit dem Experiment schwer zu ziehen ist. Die interessanten Bereiche der Parameterwerte sind daher vom jeweiligen Anwendungsgebiet abhängig. Konsequenterweise wird hier folglich die komplette reelle Achse abgedeckt. Für die Darstellung aller Parameter wird eine Skalierungsfunktion

$$E' := f(E) = \frac{E}{t + |E|} \qquad \Rightarrow \quad E = f^{-1}(E') = \frac{E't}{1 - |E'|} \qquad -1 < E' < 1 \tag{3.1.1}$$

eingeführt, die alle Energiewerte auf das Intervall $(-1, 1)$ abbildet. Alle Parameter des Hamiltonians besitzen die Dimension einer Energie und können somit durch diese Funktion skaliert werden. Ihr Graph ist in Abbildung 3.1.1 zu sehen und bildet den Bereich kleiner Werte $|E| < t$



(a) Skalierungsfunktionen **(b)** Umkehrfunktionen

Abbildung 3.1.1: Die Skalierungsfunktionen, mit deren Hilfe die Parameter auf das Intervall $(-1, 1)$ abgebildet werden. Die Umkehrfunktionen in (b) dienen folglich der Extraktion der eigentlichen Parameterwerte aus den dargestellten Grafiken.

auf genau die Hälfte des Wertebereiches, also das Intervall $(-0.5, 0.5)$ ab. Diese Skalierung wäre für den Korrelationsparameter U ungeeignet, da der interessante Parameterbereich in der Größenordnung der aus dem ausgedehnten System zugeordneten Bandbreite $6\,t$ liegt [18]. Folglich wird für den Coulomb-Parameter U als einzige Ausnahme eine leicht modifizierte Skalierung

$$U' := \tilde{f}(U) = \frac{U}{6t + |U|} \qquad \Rightarrow \quad U = \tilde{f}^{-1}(U') = \frac{6U't}{1 - |U'|} \qquad -1 < U' < 1 \tag{3.1.2}$$

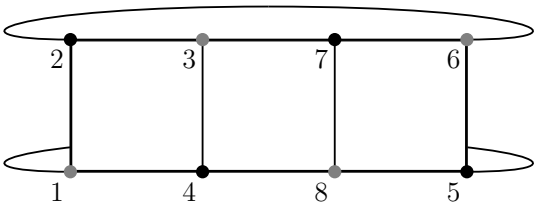
eingeführt. Es wird nun der Bereich geringer Korrelation $U_{\text{schwach}} \in (-6\,t, 6\,t)$ auf die Hälfte des Wertebereichs abgebildet. In diesem Kapitel bedeuten gestrichene Größen immer die skalierten Varianten der eigentlichen Parameter.

3.2 Isolierter Cluster

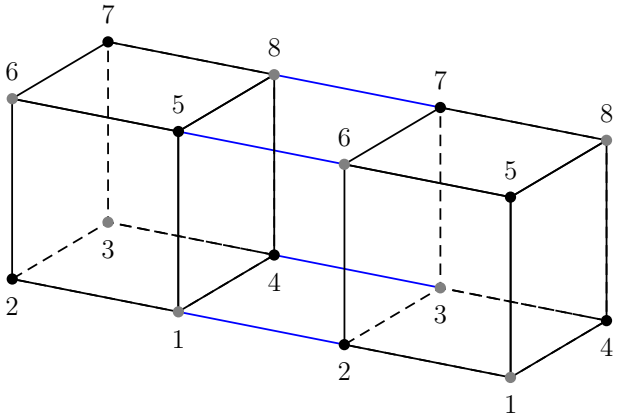
Im ersten Abschnitt wird der isolierte Cluster mit fester Elektronenzahl n untersucht. Neben den Ergebnissen für den Würfel sind gleichzeitig auch andere Geometrien mit identischem Graph Λ abgedeckt, wie Abbildung 3.2.1 zeigt.

Die eindimensionale Leiter wird durch Bild (a) dargestellt, wobei periodische Randbedingungen jede vierte Bindung ersetzen. Dieses Modell wird als Erweiterung der eindimensionalen Kette, welche analytisch lösbar ist [11], diskutiert, da es die Kopplung zwischen zwei benachbarten Ketten berücksichtigt. Es liegt noch keine exakte Lösung vor, so dass bisher verschiedene Näherungen genutzt wurden, um das Problem zu beschreiben [39, 40]. Die hier gezeigten Ergebnisse fügen der Liste die Näherung durch periodische Randbedingungen hinzu.

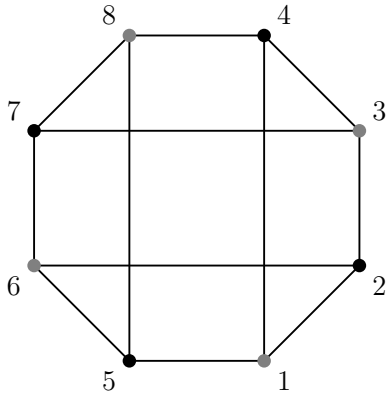
Hervorzuheben ist die Struktur im Fall (b), die das ausgedehnte einfach kubische Gitter beschreibt, indem erneut periodische Randbedingungen genutzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die kinetischen Energie des Gitters $t_{\text{sc}} := 2\,t$ verdoppelt werden muss, da das Modell jede Kante zweifach enthält [41]. Alle Ergebnisse sind also für das ausgedehnte kubische Gitter mit



(a) Leiter mit periodischen Rändern



(b) Einfach kubisches Gitter durch periodischen Randbedingungen



(c) Achteck mit Kanten zwischen entfernten Eckpunkten

Abbildung 3.2.1: Alternative Interpretationen des dem Kubus zugrunde liegenden Graphs, wobei die Nummerierung der Eckpunkte aus Abbildung 2.2.1a übernommen wurde. In (a) ist die eindimensional ausgedehnte Leiter zu sehen, die durch periodische Randbedingungen in jeder vierten Zelle modelliert wird. Bild (b) zeigt eine Variante, das ausgedehnte kubische Gitter mit periodischen Randbedingungen in jeder zweiten Bindung zu konstruieren, in dem jede blaue Verbindung zu benachbarten Clustern genau einer schwarzen im Inneren des Clusters entspricht. Bild (c) zeigt eine endliche Interpretation, das Achteck mit Verbindungen zwischen entfernten Eckpunkten, wobei dieses auch als lineare Kette mit periodischen Randbedingungen in jeder achten Bindung aufgefasst werden kann.

periodischen Randbedingungen gültig, wenn die Parameter U, μ, h, W und J der Grafiken halbiert werden, was gleichbedeutend mit der Verdopplung der typischen Energie t ist. Eine andere Sichtweise auf dieses periodisch fortgesetzte Modell besteht darin, dass für das ausgedehnte System nur Wellenfunktionen zugelassen werden, welche in alle drei Raumrichtungen die Periode $2a$ haben, wenn a der einfache Gitterabstand ist. Dies ist durch eine diskrete Fouriertransformation gleichbedeutend mit vier speziellen $\mathbf{k}$-Punkten der Brillouin-Zone, welche folglich exakt beschrieben werden können: $\Gamma : \mathbf{k} = \big(0, 0, 0\big)$, $X : \mathbf{k} = \big(\frac{\pi}{a}, 0, 0\big)$, $M : \mathbf{k} = \big(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\big)$ und $R : \mathbf{k} = \big(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\big)$ [19]. Durch die räumliche Symmetrie gibt es für die Punkte X und M jeweils drei verschiedene Realisierungen, die durch Permutation der Komponenten der angegebenen $\mathbf{k}$-Vektoren erzeugt werden können.

Das dritte Schema in Bild (c) ist weniger bedeutend, da es nur die lineare Kette mit einem ausgewählten Hüpfbeitrag zwischen entfernten Plätzen näherungsweise beschreibt. Für das eindimensionale Modell mit langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkung existieren bessere Beschreibungen [12], so dass diese Auslegung vielmehr der Vollständigkeit halber aufgenommen wurde.

Nach einer Auswertung des Grundzustands für verschiedene Parameter in Unterabschnitt 3.2.1 wird detailliert auf die magnetischen Eigenschaften des Modells eingegangen. In 3.2.4 wird schließlich die Auswirkung der zusätzlich eingeführten Wechselwirkungen des erweiterten Modells diskutiert.

3.2.1 Eigenschaften des Grundzustands

Die Eigenschaften des Modells bei tiefen Temperaturen sind durch den Grundzustand dominiert, so dass dessen Quantenzahlen zuerst diskutiert werden. Dabei spielen die Energieniveaus eines einzelnen Elektrons im Modell, die sogenannten *Einteilchenniveaus*, eine große Rolle für die qualitative Erklärung des Modells. Diese vereinfachte Sichtweise, bei der echte Vielteilcheneffekte vernachlässigt werden, ist sicherlich bei geringer Coulomb-Interaktion U eher zutreffend, da die Bewegung der Elektronen dann nur noch durch das Pauli-Prinzip eingeschränkt ist.

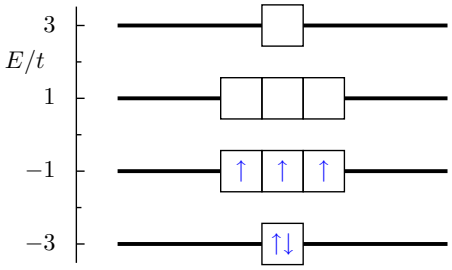


Abbildung 3.2.2: Einteilchenenergien und deren Entartungsgrad. Die Pfeile deuten eine Besetzung nach den Hund'schen Regeln an.

Die Einteilchenniveaus sind in Abbildung 3.2.2 zu finden und entsprechen den Energiewerten

$$E(\mathbf{k}) = t\left\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)\right\} \qquad (3.2.1)$$

des einfach kubischen Gitters an den oben genannten Symmetriepunkten, wenn die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung des Gitters im Sinne der Interpretation mit periodischen Randbedingungen auf $\frac{t}{2}$ festgesetzt wird [18]. Die Vielfachheiten ergeben sich damit genau aus der Anzahl der äquivalenten Symmetriepunkte, so dass dem einzelnen Elektron mit definiertem Spin letztendlich acht Plätze zur Verfügung stehen, was der Anzahl der Eckpunkte entspricht. Weiterhin kann anhand der Energiewerte (3.2.1) demonstriert werden, dass die zugeordnete Bandbreite $6\,t$ beträgt, da jeder Kosinus einen Beitrag von $2\,t$ liefert.

Das Einteilchenbild wurde in [18] ausführlich diskutiert und zur Erklärung der Quantenzahlen des Grundzustands herangezogen. Die exakten Ergebnisse werden hier wiedergegeben, wobei der Vollständigkeit halber auch der Fall des anziehenden Hubbard-Modells mit $U/t < 0$ berücksichtigt wird. In Abbildung 3.2.3 ist ein schematischer Überblick über die Quantenzahlen des Grundzustands in Abhängigkeit der Besetzungszahl n und des Coulomb-Parameters U abgebildet. Dabei werden alle erweiterten Parameter ignoriert, also μ, h, W und J Null gesetzt. Bei den gezeigten kritischen U-Werten kommt es zu Änderungen der Quantenzahlen des Grundzustands, was sich oft stark in den physikalischen Eigenschaften, wie z. B. der Magnetisierbarkeit und der spezifischen Wärmekapazität, niederschlägt. Diese Übergänge stehen in Verbindung mit Quanten-Phasenübergängen im zugehörigen ausgedehnten System [42].

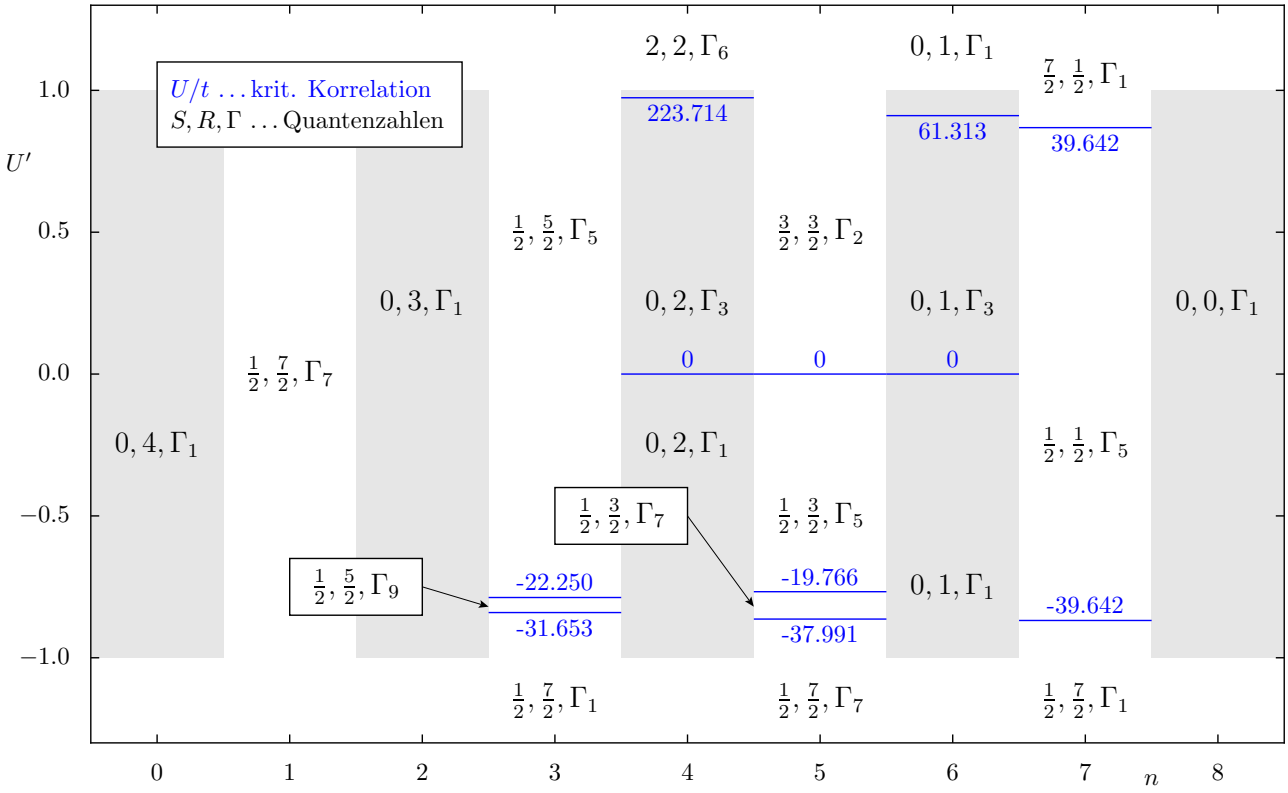


Abbildung 3.2.3: Die Quantenzahlen des Grundzustands im kanonischen Ensemble für $n = 0, 1, \ldots, 8$ in Abhängigkeit von U, welches skaliert auf der Ordinate aufgetragen wurde. Die Temperatur ist wie die erweiterten Parameter h, W und J Null. Die Gebiete gerader Besetzungszahl wurden grau hinterlegt, um die Abgrenzung zu verdeutlichen. Für jede Teilchenzahl sind die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen blau dargestellt und die kritischen Parameter U/t notiert.
Für die Grundzustände sind die Quantenzahlen S und R zusammen mit der räumlichen Konfiguration Γ in dieser Reihenfolge zwischen den Grenzen angeordnet. Da kein Magnetfeld angelegt wurde, herrscht S_z-Entartung, während sich die Quantenzahl R_z mit (2.4.1) direkt aus der Besetzung n ergibt. Der mehr als halbgefüllte Bereich kann mit Hilfe der Teilchen-Loch-Symmetrie ebenfalls extrahiert werden.

Die Ergebnisse für $U/t \to \infty$ waren schon 1979 bekannt [34], während der endliche Bereich später für positive U betrachtet wurde [18]. Die zusätzlichen Ergebnisse für das anziehende Modell $U/t < 0$ bieten wenig überraschende Quantenzahlen. Der Grundzustand weist in diesem Fall immer minimalen Spin auf, da die Paarung zweier Elektronen auf einem Platz begünstigt wird und sich somit Singletts bilden. Im Gegensatz dazu gibt es für $U/t > 0$ abweichende Fälle für sehr hohe Parameterwerte, wo bei vier bzw. sieben Elektronen ein abrupter Sprung von minimalem zu maximalem Spin auftritt. Für diese Bereiche können alle Spins parallel ausgerichtet werden, was auf Ferromagnetismus im ausgedehnten System hinweist und im nächsten Unterabschnitt noch einmal aufgegriffen werden wird.

Eine mittlere Stellung nimmt der Fall $n = 5$ ein, bei dem der Spin über den gesamten Bereich des abstoßenden Modells einen mittleren Wert $S = \frac{3}{2}$ aufweist. Dies scheint einer Art Hund'schen

Regel zu genügen: Der erste Einteilchenzustand ist vollständig besetzt und bildet ein Singlett aus zwei Elektronen. Die restlichen drei Elektronen ordnen sich parallel im zweiten Niveau an, um dessen Gesamtspin zu maximieren. Diese Interpretation ist auch in Abbildung 3.2.2 schematisch dargestellt und funktioniert bei moderatem, positivem Korrelationsparameter für alle Teilchenzahlen, bis auf die Fälle $n = 4$ und $n = 6$, welche im Verlauf dieses Kapitels noch öfters als Ausnahmen auftreten werden.
Für die Halbfüllung $n = 8$ sagt ein Theorem von LIEB [43] verschwindenden Gesamtspin voraus, was für den kompletten Parameterbereich bestätigt werden kann. Generell ist bemerkenswert, dass fast jeder Grundzustands-Übergang mit einem Wechsel der irreduziblen Darstellung Γ, also der räumlichen Konfiguration, einhergeht. All diese unterschiedlichen Resultate wurden auch in ähnlicher Form für andere kleine Cluster, z. B. das Tetraeder [44] und das Quadrat [45], gefunden.
Alle Zustände sind bzgl. der Projektion des Spins S_z entartet, welcher folglich in jedem Bereich die Werte $-S, -S+1, \ldots, S$ annehmen kann. Durch Einschalten eines Magnetfeldes h, wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, können die Niveaus aufgespaltet werden. Die Abhängigkeit der Energieniveaus von den beiden Parametern U und h ist kompliziert, so dass der jeweilige Grundzustand in einem zweidimensionalen Schema dargestellt wird, um beide Parameter unabhängig variieren zu können. Diese Schemata werden hier zur Analyse der Tieftemperaturphysik genutzt und als *Grundzustands-Phasendiagramme* bezeichnet. Die Analogie zu thermodynamischen Phasendiagrammen soll dadurch hergestellt werden, wobei die Grenzen hier keine Phasenübergänge im eigentlichen Sinn darstellen, welche eine divergierenden Korrelationslänge voraussetzen.
Die Grundzustände in Abhängigkeit von U und h sind in dieser Form in Abbildung 3.2.4 zu sehen. Die Grafiken (g) für $n = 7$ und (i) für $n = 9$ sind auf Grund der Teilchen-Loch-Symmetrie identisch, welche dadurch anschaulich demonstriert wird. Allen Grafiken ist gemeinsam, dass für festes U die Spinprojektion eine monotone Funktion von h ist, was den Erwartungen entspricht. Hierbei werden außer im Spezialfall $U = 0\,t$ und für hohe U in (d) und (g) immer alle möglichen Spinprojektionen durchlaufen. Bei kleinen Korrelationsparametern ist der Fall $n = 8$ besonders interessant, da dann bei Erhöhung der Feldstärke fast sprunghaft der Zustand $S_z = 3$ und erst nach einer weiteren signifikanten Erhöhung die volle Magnetisierung erreicht wird. Dies kann wiederum durch die Einteilchenzustände aus Abbildung 3.2.2 erklärt werden: Da das obere Niveau dreifach entartet ist, ändern die dort befindlichen Elektronen ihren Spin fast gleichzeitig, indem sie den nächsthöheren, ebenfalls dreifach entarteten Zustand besetzen. Das verbleibende Elektron kann nur durch eine starkes zusätzliches Feld dazu gebracht werden, in den höchsten Zustand zu wechseln und so seinen Spin parallel zu den restlichen auszurichten. Diese Interpretation im Sinne der Hund'schen Regeln kann für kleine Korrelationsparameter sogar auf die Ausnahmefälle $n = 4$ und $n = 6$ übertragen werden, welche bei kleinen Feldstärken sehr schnell die erwartete Spinprojektion $S_z = 1$ annehmen, die durch die zwei bzw. vier Elektronen im zweiten Einteilchenniveau hervorgerufen werden.

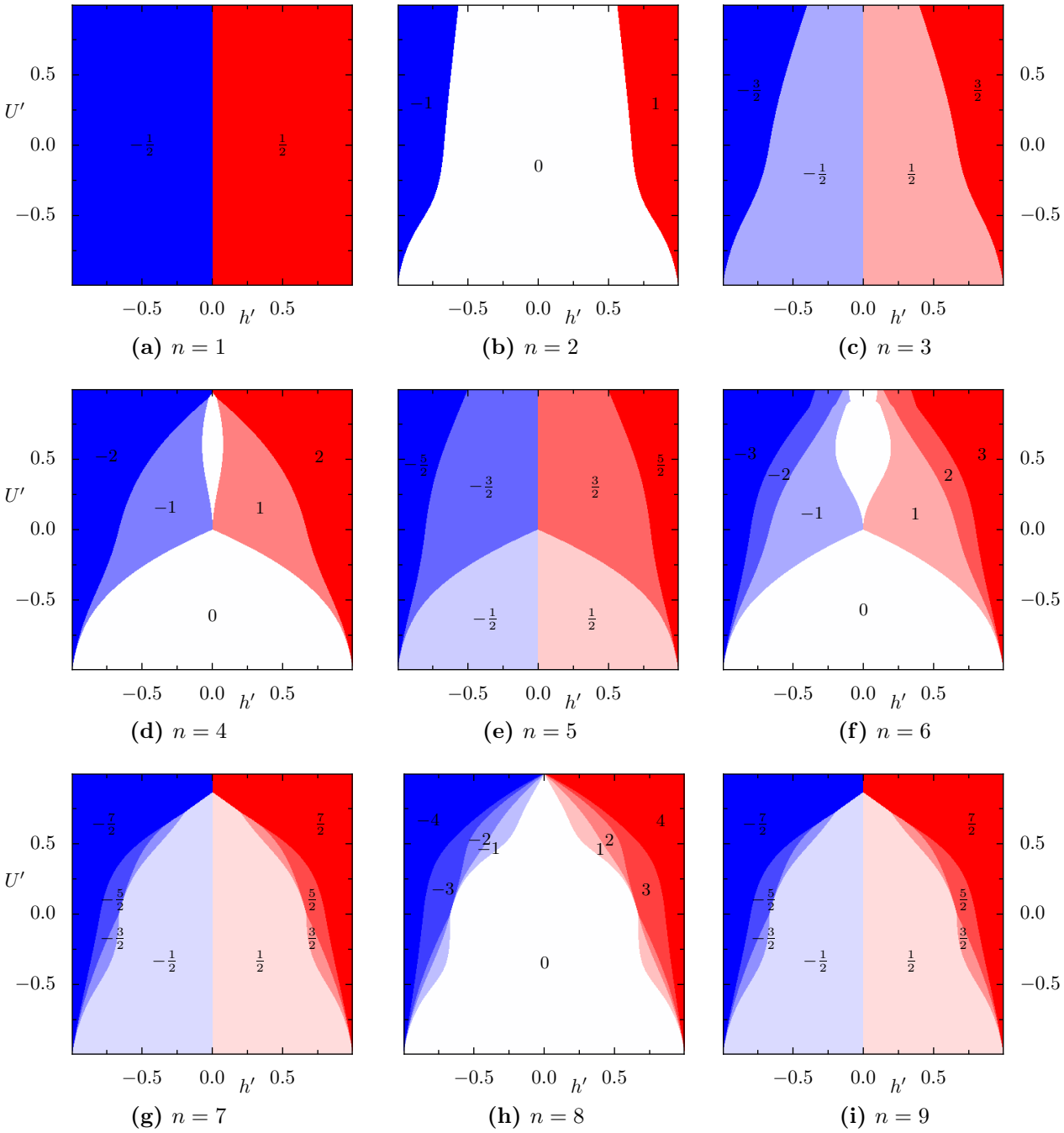
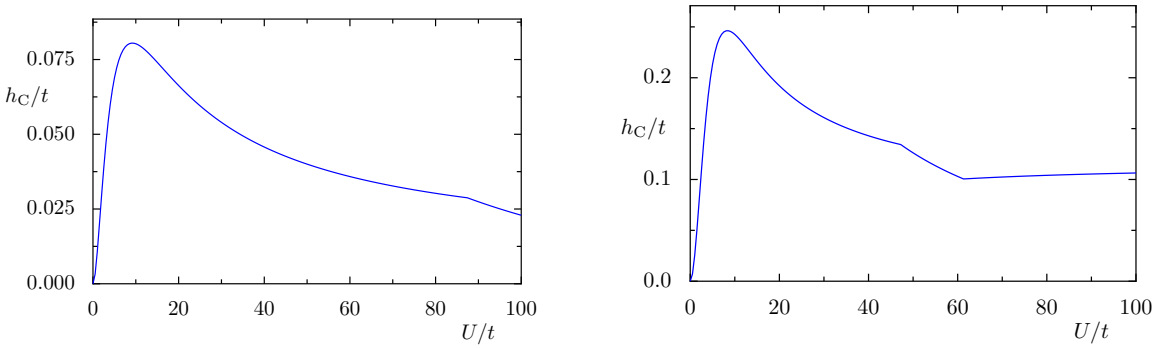


Abbildung 3.2.4: Spinprojektion S_z des Grundzustands für verschiedene Besetzungszahlen n in Abhängigkeit des Korrelationsparameters U und des Magnetfeldes h, welche beide skaliert wurden. Die Temperatur ist wie die erweiterten Parameter W und J Null. Die Farbflächen stehen für eine konstante Gesamtspinkomponente S_z mit dem einbeschriebenen Wert. Die Ankopplung des Magnetfeldes erfolgte im Hamiltonian (2.3.2) gerade so, dass ein positives Produkt $S_z h$ die Energie erniedrigt. Die Bilder für $n > 9$ sind auf Grund der Teilchen-Loch-Symmetrie gleich denen mit $16 - n$ Elektronen.



(a) $n = 4$ **(b)** $n = 6$

Abbildung 3.2.5: Kritisches Magnetfeld h_C, bei dem der Übergang von $S_z = 0$ zu $S_z = 1$ stattfindet, in Abhängigkeit von U bei $k_B T = W = J = 0\,t$. Der starke Knick in (b) wird durch den räumlichen Übergang bei $U = 61.313\,t$ verursacht (siehe Abbildung 3.2.3), während der andere, der in Tafel (a) bei $U \approx 90\,t$ und in (b) bei $U \approx 50\,t$ sichtbar ist, nicht von Grundzustands-Übergängen herrührt.

Für ein konstantes Magnetfeld ergibt sich weiterhin, dass $|S_z|$ mit U ansteigt, wobei diesmal $n = 4$ und $n = 6$ für kleine Magnetfelder $h < 0.08\,t$ bzw. $h < 0.25\,t$ eine Ausnahme bilden: Mit steigendem Korrelationsparameter brechen die Hund'schen Regeln zusammen und der Grundzustand wird unmagnetisch. Für diese Fälle ist das kritische Magnetfeld, welches nötig ist, um den Übergang vom nicht magnetisierten Grundzustand zu $S_z = 1$ zu vollziehen, in Abhängigkeit vom Korrelationsparameter U in Abbildung 3.2.5 dargestellt. Es reichen bei niedriger Korrelation schon kleinste Magnetfelder aus, um den $S_z = 0$ Zustand zu zerstören, was durch die qualitativen Hund'schen Regeln erklärt werden kann. Analog zu anderen kleinen Clustern, z. B. dem Tetraeder [46], befindet sich das maximal nötige Magnetfeld bei einer endlichen Korrelationsstärke. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass das System bei größerer Korrelation in einem gewissen Maße zur parallelen Ausrichtung der Spins neigt.

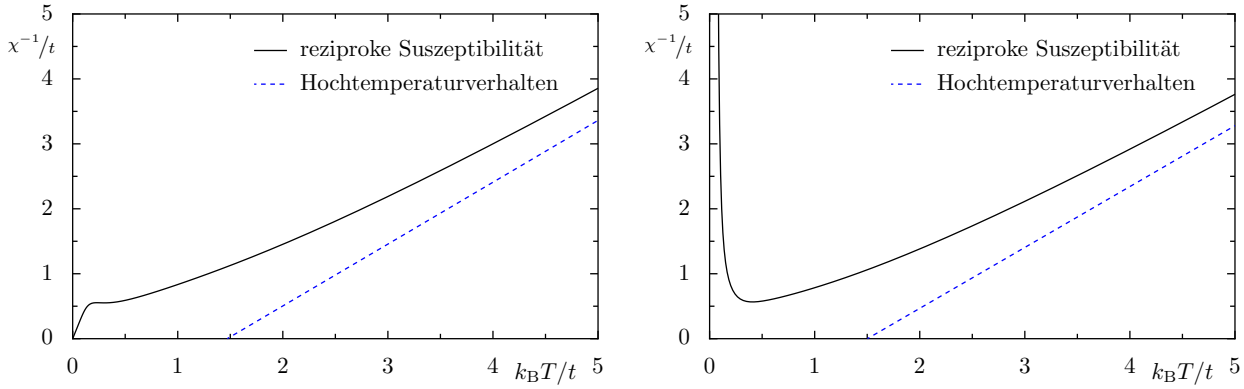
3.2.2 Magnetismus bei endlichen Temperaturen

Die Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld kann auch anhand der *magnetischen Suszeptibilität*

$$\chi = \left(\frac{\partial \langle S_z \rangle}{\partial h} \right)_x = \beta \left\langle S_z^2 \right\rangle \qquad \text{mit} \qquad \langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle E_n \,|\, A \,|\, E_n \rangle \, e^{-\beta E_n} \tag{3.2.2}$$

diskutiert werden, welche die Magnetisierbarkeit bzgl. des angelegten Feldes angibt. Die partielle Ableitung ist dabei so zu verstehen ist, dass alle externen Größen $x = \{ T, V \}$ konstant gehalten werden. Die Mittelung auf der rechten Seite ist in diesem Abschnitt im kanonischen Ensemble mit der Zustandssumme $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ durchzuführen. Das Wärmebad wird hierbei über die inverse Temperatur $\beta = (k_B T)^{-1}$ mit der Boltzmann-Konstante k_B beschrieben.

Ein Auszug der Grafiken für die reziproke Suszeptibilität χ^{-1} ist in Abbildung 3.2.6 zu sehen



(a) $n = 7$, $U = 6t$ **(b)** $n = 8$, $U = 6t$

Abbildung 3.2.6: Die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur T für zwei ausgewählte Besetzungszahlen im kanonischen Ensemble mit $U = 6\,t$ bei $h = W = J = 0\,t$. Gezeigt ist die Funktion $\chi^{-1}(T)$ und eine lineare Näherung für sehr hohe Temperaturen, welche in diesem Bereich dem Curie-Weiss-Gesetz entspricht.

und bestätigt die Ergebnisse aus [18]. Auffällig ist das unterschiedliche Tieftemperaturverhalten für verschiedene Besetzungszahlen: Für alle ungeraden n geht die Funktion gegen Null, d. h. die Suszeptibilität divergiert, was durch die endliche Magnetisierung des Grundzustands leicht zu erklären ist. Im Fall gerader Besetzungszahlen ist der Grundzustand für moderate Korrelation und verschwindendes Magnetfeld laut Abbildung 3.2.3 nicht magnetisch, so dass auch die Suszeptibilität für $T \to 0$ verschwindet. Dieses Ergebnis ist auch für die hier nicht gezeigten Besetzungszahlen richtig.

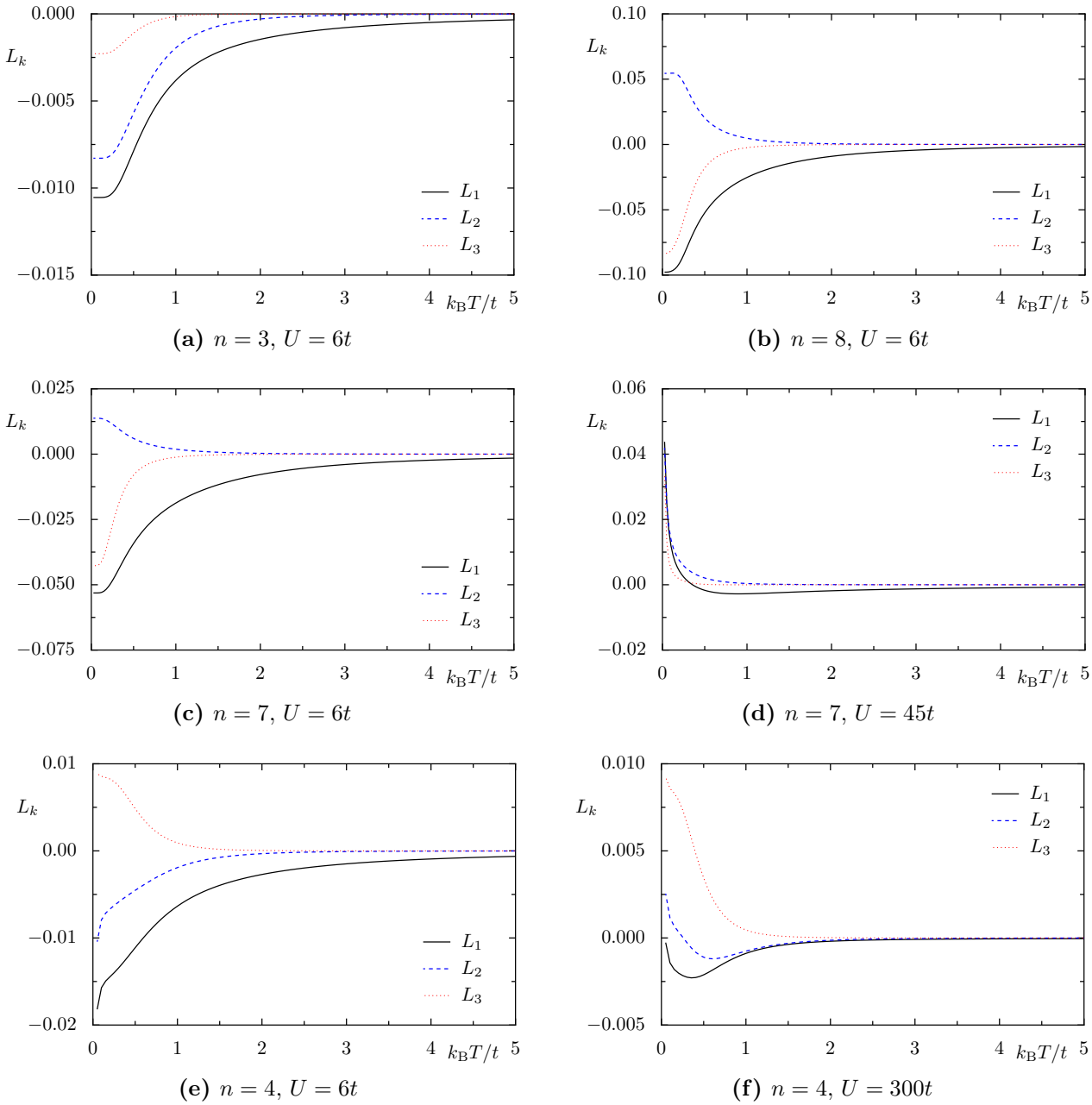
In den Grafiken ist zusätzlich das asymptotische Hochtemperaturverhalten verzeichnet, welches für die reziproke Suszeptibilität nach dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi = \frac{C}{T - T_\mathrm{C}} \quad (T \gg T_\mathrm{C})$ ein lineares Verhalten erwarten und auch bestätigen lässt. Der Abszissen-Schnittpunkt von $\chi^{-1}(T)$ entspricht dann der Curie-Temperatur T_C. Sie ist in allen ausgewerteten Fällen positiv, woraus sich schließen ließe, dass ferromagnetische Effekte überwiegen würden [25, Kap. 8.5]. Dies widerspricht dem typischen Bild des Hubbard-Modells für das einfach kubische Gitter, nach dem bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Ausrichtung benachbarter Spins überwiegen sollte [15].

Um diesen Aspekt genauer zu klären, ist eine Untersuchung der relativen Spinausrichtungen nötig, welche die räumliche Konfiguration berücksichtigt. Die *Spinkorrelationsfunktionen*

$$L_{ij}(T) = \langle S_{z,i} S_{z,j} \rangle \tag{3.2.3}$$

leisten genau dies, indem sie den Mittelwert der Projektion der lokalen Spinoperatoren auswerten. Ist der Wert dieser Funktion negativ, deutet dies auf ein entgegengesetztes Vorzeichen der beteiligten lokalen Spinprojektionen hin, d. h. die Spins besitzen eine Tendenz zur Antiparallelität. Durch die Raumsymmetrie sind viele der so definierten Funktionen identisch. Im

Kubus verbleiben nur vier verschiedene Klassen $L_k(T)$, welche analog zu [18] durch die Anzahl $k = 0 \ldots 3$ der Kanten, welche für die Verbindung der Eckpunkte i und j mindestens benötigt werden, gekennzeichnet sind. Hierbei interessiert vor allem die Funktion $L_1(T)$, welche die Nächste-Nachbar-Beziehung analysiert.
Die Grafiken sind in Abbildung 3.2.7 zu sehen und decken sich mit den Ergebnissen aus [18]. Alle Funktionen laufen für hohe Temperaturen asymptotisch gegen Null. Das kann dadurch verstanden werden, dass die Spins dann stochastisch verteilt sind und die Korrelation verschwindet. Bei geringer Besetzung $n = 3$ in (a) lässt sich erkennen, dass die Spins bzgl. ihrer Nachbarn eine Tendenz zur antiparallelen Ausrichtung besitzen. Durch die geringe Elektronendichte sind in diesem Fall sogar alle Korrelationsfunktionen negativ. Dies weist auf Antiferromagnetismus im ausgedehnten Fall hin, was für das Hubbard-Modell generell erwartet wird. Diese Tendenz lässt sich auch in den nächsten beiden Bildern für die gezeigten Besetzungen $n = 7, 8$ bei mittlerer Korrelation $U = 6\,t$ bestätigen, wobei gerade der halbgefüllte Fall (b) zeigt, dass Spins über die Flächendiagonale wieder parallel stehen und sich für die Raumdiagonale die Antiparallelität wiederholt, wie es für ein ausgedehntes, kubisches Gitter erwartet wird, für das Antiferromagnetismus im Grundzustand nachgewiesen wurde [15].
Im mäßig korrelierten Bereich verbleibt noch die Grafik (e) zu betrachten, die eine komplizierte Spinausrichtung der vier Elektronen bei gleicher mittlerer Korrelation $U = 6\,t$ zeigt. Das Modell ist dünn besetzt, so dass sich die Elektronen auch über die Flächendiagonale gegeneinander ausrichten können, allerdings zwingt sie das, anders als bei $n = 3$, über die Raumdiagonale in eine Tendenz zur Parallelität. Für sehr hohe Korrelationswerte $U > 223.714\,t$ hat der Grundzustand dagegen bei $n = 4$ maximalen Spin, was sich in (f) durch eine Andeutung von Ferromagnetismus auswirkt: Die Elektronen verteilen sich auf ein Untergitter und richten sich parallel aus, so dass L_2 und L_3 positiv sind, während die Funktion bzgl. der nächsten Nachbarn verschwindet. Bei endlichen Temperaturen wirkt sich dann der gerade diskutierte Zustand bei niedriger Korrelation aus, und das Bild nähert sich (e) an.
Die ferromagnetische Tendenz kann auch noch für den anderen Fall maximalen Spins bei $n = 7$ für hohe Korrelationen bestätigt werden: In Bild (d) sind alle Korrelationsfunktionen positiv, was auf Ferromagnetismus im ausgedehnten Fall hinweist. Dies ist in Übereinstimmung mit einem Theorem von NAGAOKA, welches für den halbgefüllten Fall mit einem Loch, also die Besetzung $n = N - 1 = 7$, Ferromagnetismus im Limes $U/t \to \infty$ vorhersagt [47, 48]. Aus Abbildung 3.2.3 ist zusätzlich ersichtlich, dass dieser spezielle *Nagaoka-Zustand* auch schon bei geringeren Korrelationsstärken $U > 39.642\,t$ Grundzustand ist und maximalen Spin $S = \frac{7}{2}$ besitzt.



(a) $n = 3$, $U = 6t$ **(b)** $n = 8$, $U = 6t$

(c) $n = 7$, $U = 6t$ **(d)** $n = 7$, $U = 45t$

(e) $n = 4$, $U = 6t$ **(f)** $n = 4$, $U = 300t$

Abbildung 3.2.7: Die Spinkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit der Temperatur T für ausgewählte Besetzungen n und Korrelationsstärken U im kanonischen Ensemble mit $h = W = J = 0\,t$. Gezeigt sind die Korrelationen der lokalen Spinoperatoren für die drei räumlich unterschiedlichen Konfigurationen:

L_1: Nächste Nachbarn
L_2: Flächendiagonale
L_3: Raumdiagonale

Auf der linken Seite wird die mittlere Korrelation $U = 6\,t$ für drei verschiedene Besetzungszahlen betrachtet, die zu komplizierten Spinausrichtungen führt, während auf der rechten Seite Parameterbereiche mit starker Tendenz zu (anti-)ferromagnetischer Ordnung zu sehen sind.

3.2.3 Spezifische Wärmekapazität

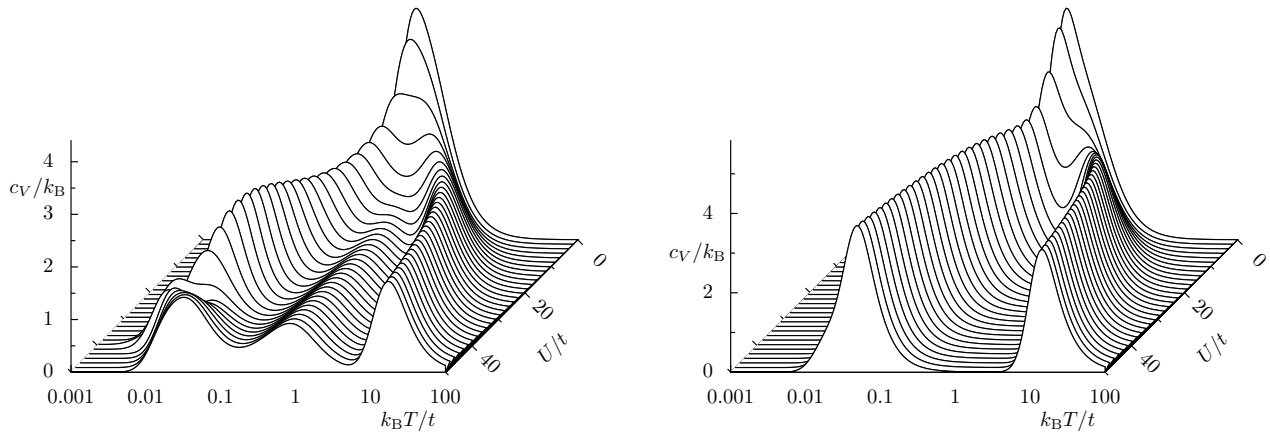
Neben der schon gezeigten Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld, der magnetischen Suszeptibilität χ, wurde auch das Vermögen der Energieaufnahme in Form der spezifische Wärmekapazität

$$c_V(T) = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^2} \left(\left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2\right) = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^2} \left(\Delta E\right)^2 \tag{3.2.4}$$

untersucht, welche sich ebenfalls in Form einer Suszeptibilität schreiben lässt.

Abbildung 3.2.8b zeigt die spezifische Wärmekapazität des halbgefüllten Modells für verschiedene Korrelationsstärken und stimmt mit den Ergebnissen aus [18] überein. Für hohe U zeigen die Kurven zwei Maxima, wobei jenes bei niedrigen Temperaturen von den Umordnungsprozessen der einzelnen Spins herrührt. Für den Übergangsbereich $U = 6\,t$ kann dieser Zusammenhang auch anhand der Spinkorrelationsfunktionen in Abbildung 3.2.7b nachvollzogen werden, wo die Spinordnung bei $k_\mathrm{B}T \approx 1\,t$ stark abnimmt. Die Kurve der Wärmekapazität erreicht für diese Temperatur bei $U = 6\,t$ gerade ihr Maximum, so dass in diesem Beispiel der Zusammenhang zwischen Spinordnung und Wärmekapazität demonstriert werden kann. Das zweite Maximum bei höheren Temperaturen wird durch den in der Einleitung angesprochenen Metall-Isolator-Übergang hervorgerufen, der im späteren Abschnitt 3.3.3 diskutiert wird. Hier sei schon vorweggenommen, dass er mit wachsendem U einsetzt und daher die spezifische Wärmekapazität bei geringer Korrelation nur ein Maximum zeigt. Diese Ergebnisse wurden für das Hubbard-Modell schon in mehreren kleinen Clustern gefunden und gehen auf [49] zurück.

Abbildung 3.2.8a zeigt für $n = 7$ ein komplexeres Verhalten. Über einen großen Bereich des



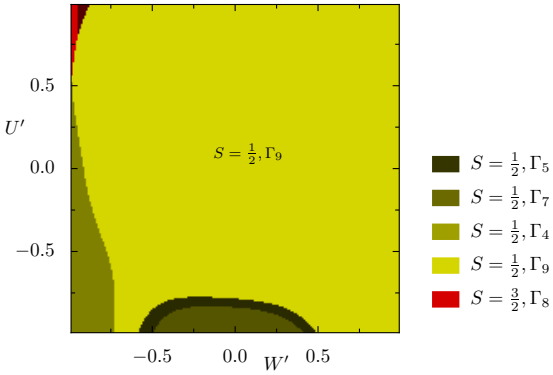
(a) $n = 7$ **(b)** $n = 8$

Abbildung 3.2.8: Spezifische Wärmekapazität c_V in Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Temperatur T für einige Korrelationsstärken $U/t \in (0, 50)$ in einem dreidimensionalen Plot für zwei ausgewählte Besetzungszahlen. Die erweiterten Parameter h, W und J sind Null. Die U-Achse ist von hinten nach vorn aufgetragen, um die Strukturen im Bild (a) besser sichtbar zu machen, deren Unregelmäßigkeiten im vorderen, linken Bereich auf den Grundzustands-Übergang bei $U = 39.642\,t$ zurückzuführen sind.

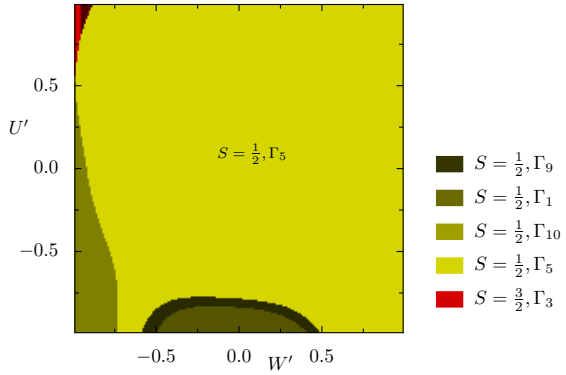
Korrelationsparameters zeigt die spezifische Wärmekapazität eine Drei-Peak-Struktur, wobei das Maximum bei niedrigen Temperaturen durch die nah beieinander liegenden Zustände aus Abbildung 3.2.3 mit minimalen bzw. maximalem Spin verursacht wird. Diese Zustände sind bei bei $U = 39.642\,t$ entartet, in dessen Umgebung die c_V-Kurve auch starke Änderungen zeigt. Die anderen beiden Maxima spüren diesen Übergang nicht und rühren daher von höheren Energieniveaus her. Das rechte kann dabei wiederum dem Mott-Übergang zugeordnet werden, wie der Vergleich der Temperaturen mit dem rechten Bild (b) zeigt.

3.2.4 Erweitertes Modell auf dem isolierten Cluster

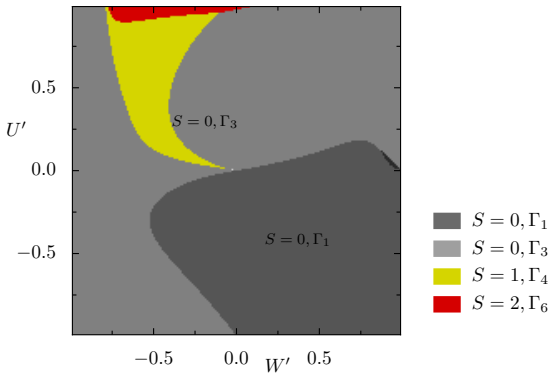
Nach der ausführlichen Diskussion des einfachen Hubbard-Modells auf dem Kubus werden in diesem Unterabschnitt die erweiterten Wechselwirkungen des Hamiltonians (2.3.2) analysiert. Die Darstellung wird sich auf tiefe Temperaturen beschränken und dafür erneut die Grundzustands-Phasendiagramme nutzen, um die zusätzlichen Parameter für alle Korrelationsstärken untersuchen zu können.
Die Auswirkung der Coulomb-Abstoßung W bzgl. nächster Nachbarn wird in Abbildung 3.2.9 zusammen mit der lokalen Coulomb-Wechselwirkung U gezeigt. Aus diesen Grafiken sind alle Quantenzahlen bis auf R^2 ablesbar, da ohne Magnetfeld alle Zustände bzgl. S_z entartet sind. Der Grad der Entartung berechnet sich aus der Spinentartung $2S + 1$ multipliziert mit der Dimension d_p der zugehörigen irreduziblen Darstellung Γ_p, welche aus Tabelle B.1.1 abzulesen ist. Für den Fall (f) mit $n = 7$ ergibt sich beispielsweise für die zentrale hellgelbe Fläche ein Entartungsgrad von $6 = 2 \cdot 3$, da $S = \frac{1}{2}$ und $d_5 = 3$ gilt. Auf diese Weise ergeben sich für fast alle Parameterlagen hohe Entartungen des Grundzustands, was von der künstlichen Struktur des Modells herrührt. Die Natur bevorzugt nicht entartete Grundzustände, weshalb zu erwarten ist, dass die hier beobachteten Vielfachheiten durch den Jahn-Teller-Effekt und evtl. zusätzliche symmetriebrechende Wechselwirkungen aufgehoben werden.
Die Grafiken in Abbildung 3.2.9 vergleichen beide Coulomb-Wechselwirkungen im kanonischen Ensemble. Der auffälligste qualitative Unterschied zwischen beiden Termen sind die Spinübergänge, die zwar von positivem U für $n = 5, 7$ erzeugt werden, durch reine Variation von W aber nicht erreichbar sind. Der Einfluss von W ist subtiler und scheint die Grundzustände nur wenig zu verschieben, was wohl auf die hohe Anzahl von Kanten im Kubus zurückzuführen ist. Dies bewirkt, dass die Elektronen kaum eine Chance haben, sich nicht auf benachbarten Plätzen anzuordnen um den Effekt von $W/t > 0$ zu vermeiden. Im Fall anziehender nn-Coulomb-Wechselwirkung wird eine Tendenz zur Anordnung auf benachbarten Plätzen sichtbar sein. Der starke Einfluss auf die räumliche Struktur ist in der vergleichsweise hohen Anzahl an rein räumlichen Übergängen sichtbar.
Einen stärkeren Effekt hat die Spinwechselwirkung J, deren Auswirkung in Abbildung 3.2.10 dargestellt ist. Erneut finden sich viele Bereiche unterschiedlichen Grundzustands, wobei für negatives J, also einer Tendenz zur parallelen Ausrichtung benachbarter Spins, eine Vielzahl



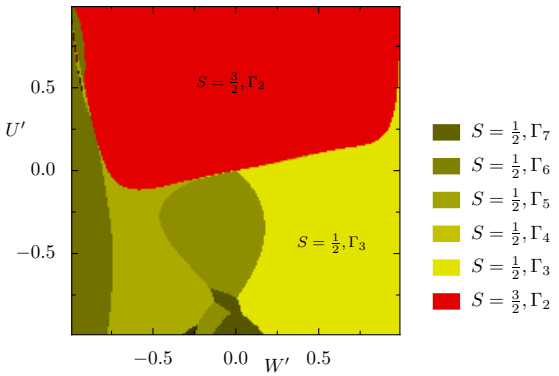
(a) $n = 13$



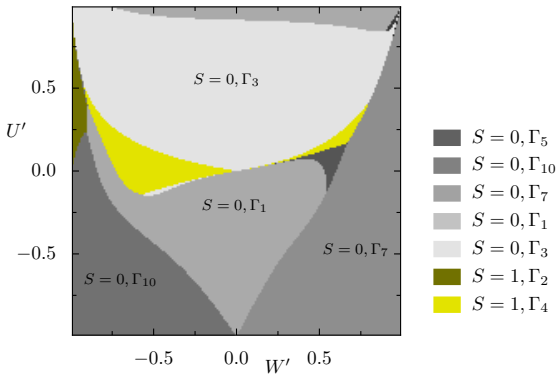
(b) $n = 3$



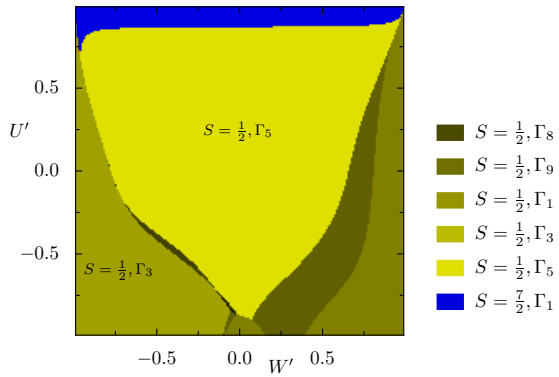
(c) $n = 4$



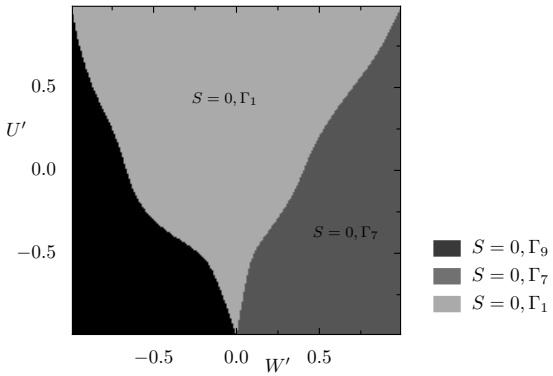
(d) $n = 5$



(e) $n = 6$

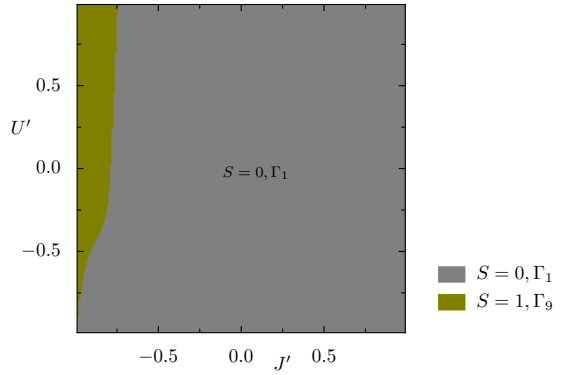


(f) $n = 7$

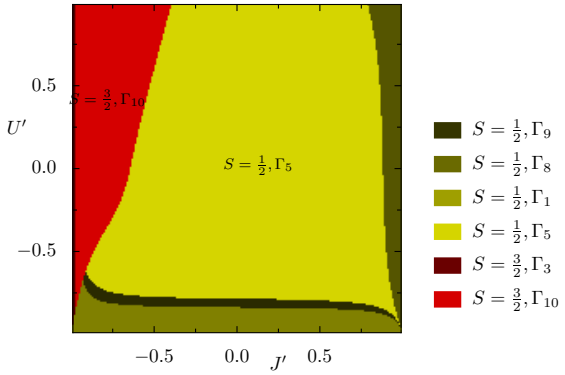


(g) $n = 8$

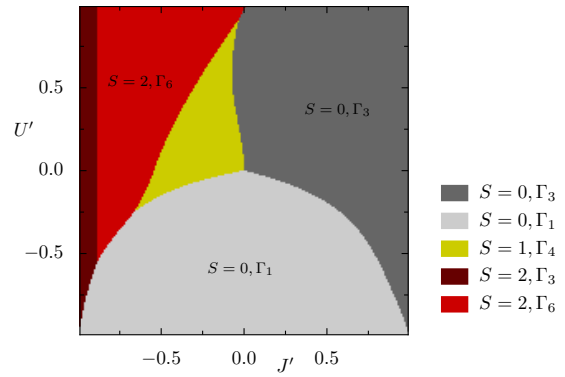
Abbildung 3.2.9: Quantenzahlen des Grundzustands in Abhängigkeit der beiden Parameter der Coulomb-Wechselwirkung U und W für verschiedene Teilchenzahlen n mit $k_\mathrm{B}T = h = J = 0\,t$. Der Nächste-Nachbar-Term W bricht die Teilchen-Loch-Symmetrie, wobei die Auswirkung auf die Grundzustands-Phasendiagramme marginal ist, wie der Vergleich von (a) $n = 13$ und (b) $n = 3$ zeigt. Für $n \leq 2$ gibt es keine Übergänge.



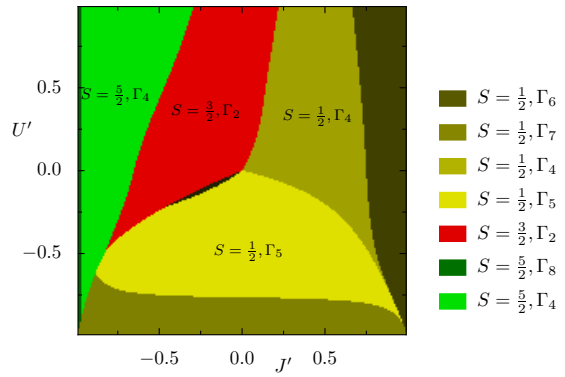
(a) $n = 2$, $n = 14$



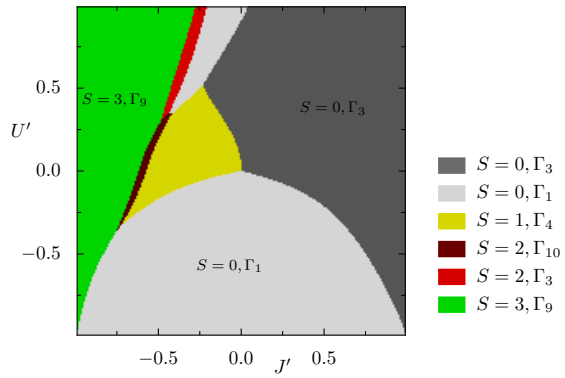
(b) $n = 3$, $n = 13$



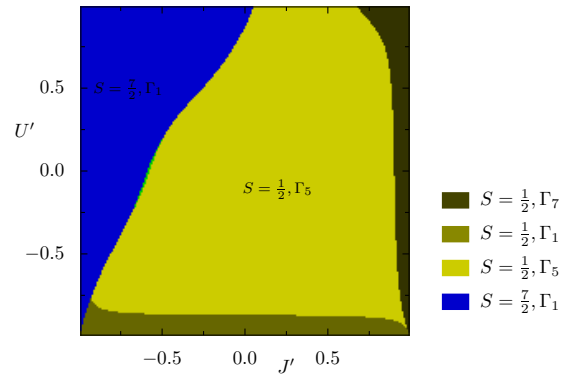
(c) $n = 4$, $n = 12$



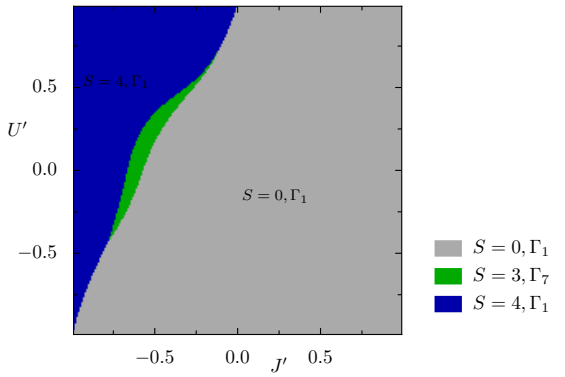
(d) $n = 5$, $n = 11$



(e) $n = 6$, $n = 10$



(f) $n = 7$, $n = 9$



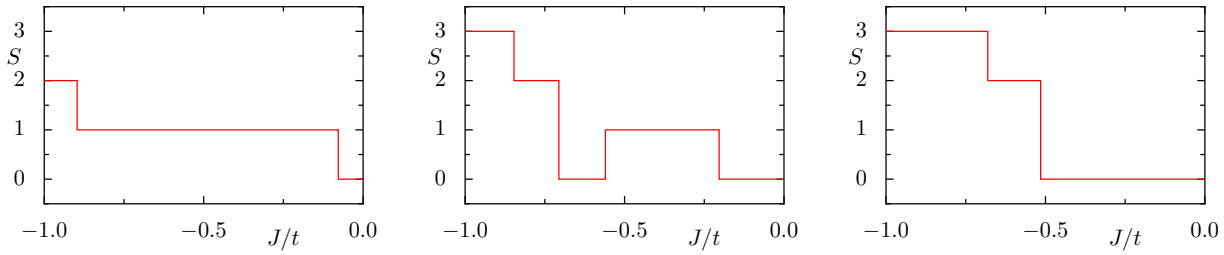
(g) $n = 8$

Abbildung 3.2.10: Quantenzahlen des Grundzustands in Abhängigkeit des Hubbard-Beitrags U und der Austausch-Wechselwirkung J für verschiedene Teilchenzahlen n bei $k_\mathrm{B}T = h = W = 0\,t$. Für $n < 2$ gibt es keine Übergänge und auf Grund der Teilchen-Loch-Symmetrie sind alle Bilder symmetrisch zur Halbfüllung. Der Entartungsgrad kann erneut aus dem Produkt der Spinentartung und der Dimension der irreduziblen Darstellung gewonnen werden.

an Übergängen mit einem Wechsel des Gesamtspins S zu finden ist. Die generelle Tendenz der ferromagnetischen Ausrichtung wird bestätigt, da für alle Besetzungszahlen bei ausreichend hohem J der Spin seinen Maximalwert annimmt. Bei vier und sechs Elektronen verursacht schon eine kleine negative Spinwechselwirkung einen Übergang zu einem Zustand mit $S = 1$. Diese beiden Besetzungszahlen erwiesen sich auch bzgl. des Magnetfeldes in Abbildung 3.2.4 als besonders instabil, so dass hier ein Zusammenhang zu vermuten ist. Auf der anderen Seite senkt ein kleines positives J im Fall $n = 5$ den Gesamtspin von $S = \frac{3}{2}$ auf $\frac{1}{2}$, d. h. die Hund'schen Regeln können hier leicht gebrochen werden. Für diese drei Besetzungen in der Nähe der Viertelfüllung hat der zusätzliche Austauschbeitrag folglich eine qualitative Auswirkung auf den Grundzustand, während bei den anderen Bildern die meisten Übergänge in extremen Parameterregionen liegen.

Für den speziellen Fall $n = 7$ kann nun die Stabilität des Nagaoka-Zustands untersucht werden: Für verschwindendes J wurde schon in Abbildung 3.2.3 gezeigt, dass der Übergang bei $U = 39.642\,t$ stattfindet. Durch Einschalten eines kleinen $J > 0.06\,t$ kann erreicht werden, dass dieser Zustand unabhängig von der Korrelation U kein Grundzustand mehr sein kann und die vorhergesagte ferromagnetische Ordnung bricht vermutlich auch im ausgedehnten System zusammen. Diese Instabilität des Nagaoka-Zustands wurde schon von Fang et al. in [50] vermutet, wo ebenfalls gezeigt wurde, dass der $n = 6$ Zustand mit maximalem Spin nicht Grundzustand sein kann, also zwei Löcher die Spinausrichtung destabilisieren. Auf der anderen Seite wurde hier gezeigt, dass ein negatives J Ferromagnetismus begünstigt, so dass z. B. der Nagaoka-Zustand schon bei kleinerem U Grundzustand wird.

Das Heisenberg-Modell wurde auf dem Kubus für $n = 8$ von Dresselhaus exakt gelöst [27]. Die Ergebnisse finden sich im Limes $U/t \to \infty$ in 3.2.10g wieder, da dann Doppelbesetzungen verboten sind und die kinetische Energie keine bedeutende Rolle mehr spielt. Es kommt für den Fall $J/t > 0$ zum vollständig antiferromagnetisch geordneten Zustand, während $J/t < 0$ zur parallelen Spinausrichtung führt. Die Regelmäßigkeit wird auch durch die räumliche Konfiguration Γ_1 unterstützt, welche für das Heisenberg-Modell ebenfalls den Grundzustand liefert.



(a) $U = 2t$ **(b)** $U = 4t$ **(c)** $U = 8t$

Abbildung 3.2.11: Gesamtspin S in Abhängigkeit der Spin-Wechselwirkung J im kanonischen Fall $n = 6$ für verschiedene U und $k_\mathrm{B}T = h = W = 0\,t$. Dargestellt ist der Bereich kleiner negativer J, so dass parallele Spins bevorzugt werden. Bemerkenswert ist der nicht monotone Verlauf bei mittlerer Korrelationsstärke $U = 4\,t$ in Bild (b).

Es wurde bisher das einfache Bild bestätigt, dass positives J die antiparallele Spinausrichtung favorisiert, während negatives zu ferromagnetischen Tendenzen führt. Diese Blickweise erfasst die Komplexität des Modells nicht vollständig, wie am Beispiel in Abbildung 3.2.11 sichtbar wird: Aufgetragen sind Querschnitte aus der Grafik 3.2.10e entlang von drei mittleren Korrelationsstärken U. Die beiden äußeren Bilder (a) und (c) stellen das erwartete monoton ansteigende Verhalten vom Gesamtspin S mit sinkendem J dar, welches durch die energetisch günstiger werdende ferromagnetische Ordnung begründet ist. Das mittlere Bild (b) für $U = 4\,t$ zeigt jedoch eine Ausnahme, bei der zwischenzeitlich wieder ein Singlett-Zustand eingenommen wird.
Das Beispiel unterstreicht die komplexe Physik im Übergangsbereich zwischen schwacher und starker Korrelation, wobei diese Effekte nicht generisch für das Hubbard-Modell auf kleinen Clustern sind. Im folgenden Abschnitt wird der Fokus deshalb wieder auf das ausgedehnte System gelegt.

3.3 Clustergasmodell

Nach der Behandlung des isolierten Kubus im kanonischen Ensemble wird in diesem Abschnitt die Ankopplung an ein Elektronenbad mit dem chemischen Potential μ betrachtet. Wie in der Thermodynamik üblich, wird es durch das großkanonische Ensemble modelliert, welches durch den zusätzlichen Term μn im erweiterten Hamiltonian (2.3.2) schon eingeführt wurde.
Dieses Modell sollte eine bessere Näherung des ausgedehnten Falles darstellen, wenn man gedanklich jede zweite Bindung des kubischen Gitters kappt und dadurch isolierte kubische Cluster erzeugt, wie sie schematisch gelb in Abbildung 3.3.1 dargestellt sind. Der Elektronentransfer zwischen den einzelnen Clustern kann nun durch einen unkorrelierten Austausch über das angekoppelte, blau eingezeichnete Teilchenbad ersetzt werden. Dieser Mechanismus kann natürlich keine langreichweitigen Korrelationen im Modell zur Folge haben, erlaubt aber dennoch eine variable, nicht ganzzahlige mittlere Besetzungszahl der einzelnen Cluster.

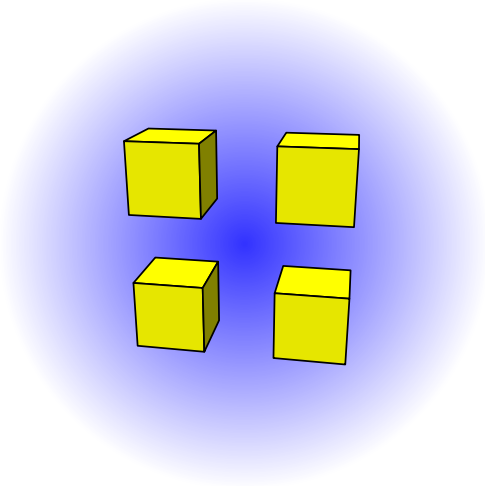


Abbildung 3.3.1: Clustergas mit Elektronenbad (blau).

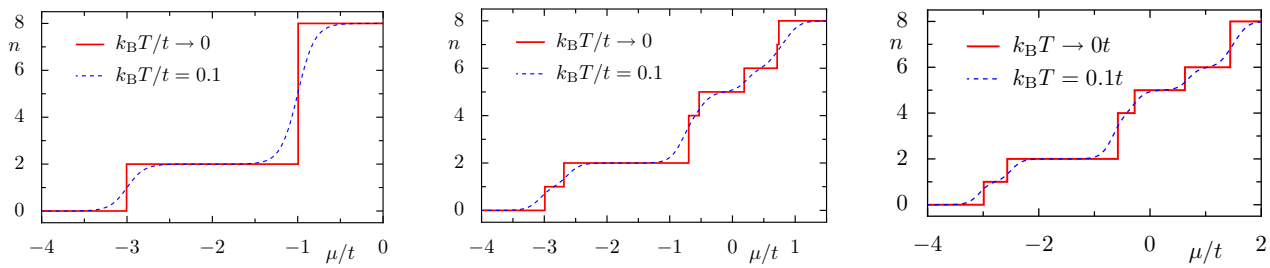
Es besteht die Hoffnung, mit Hilfe dieses Modells einige Effekte des ausgedehnten Gitters beschreiben zu können. Dies gelang schon für andere kleine Cluster, wie z. B. das Quadrat [51]. Insbesondere können hierdurch nicht ganzzahlige mittlere Elektronendichten erfasst werden, wie sie z. B. durch Dotierung hervorgerufen werden können, wodurch ein einfacherer experimenteller Zugang geschaffen wird.

3.3.1 Eigenschaften des Grundzustands

Analog zur kanonischen Betrachtung wird im ersten Unterabschnitt der Grundzustand des einfachen Modells mit $W = J = 0\,t$ in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter untersucht. Die Auswirkung des chemischen Potentials auf die Besetzungszahl ist anhand von drei Beispielen in Abbildung 3.3.2 zu sehen. Erwartungsgemäß steigt die Teilchenzahl mit steigendem μ an, wobei die Bilder nach Erreichen der Halbfüllung beschnitten wurden, da die Teilchen-Loch-Symmetrie gilt. Zusätzlich wurde der Mittelwert $\langle n \rangle$ für die endliche Temperatur $k_\mathrm{B}T = 0.1\,t$ eingezeichnet, um den qualitativen Effekt der Stufenausschmierung zu demonstrieren. Die Mittelung ist jetzt natürlich im Unterschied zum vorherigen Abschnitt im großkanonischen Ensemble mit entsprechender Zustandssumme durchzuführen.

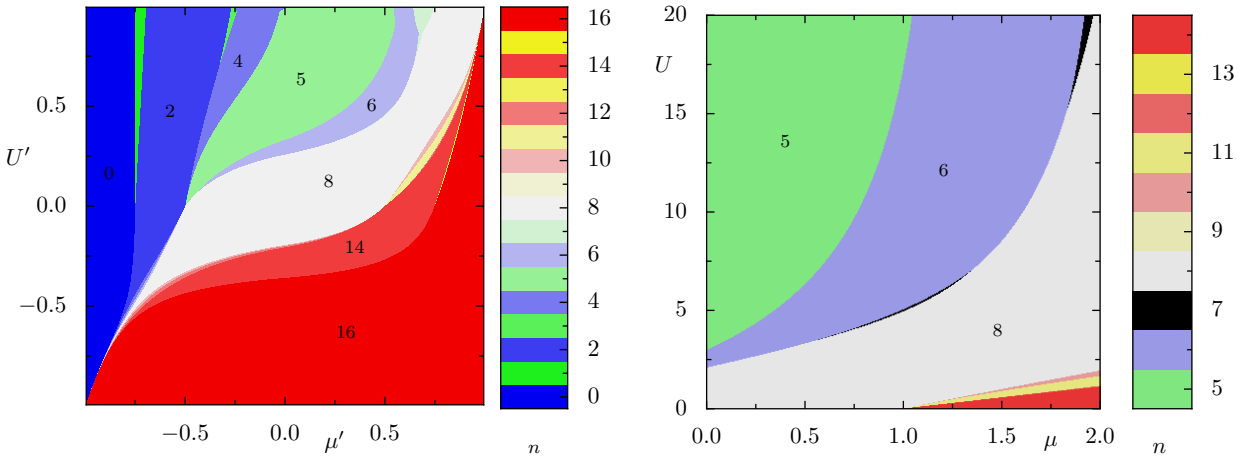
Die großen Sprünge im Bild 3.3.2a lassen sich durch die Einteilchenenergien aus Abbildung 3.2.2 erklären, da sich die Elektronen im Fall $U = 0\,t$ frei bewegen können. Die Zustände werden nun bei $T = 0\,\mathrm{K}$ von unten aufgefüllt, wobei jedes Einteilchenniveau zwei Elektronen unterschiedlichen Spins aufnehmen kann. Durch die zusätzliche räumliche Entartung treten Sprünge von zwei bzw. sechs Elektronen auf. Diese Sprünge werden durch endliche Korrelationsparameter teilweise zerstört, sind aber z. B. im Bild (c) immer noch sichtbar. Hier springt die Funktion von $n = 2$ auf 4 und von $n = 6$ auf 8. Dies deutet darauf hin, dass einige Besetzungszahlen energetisch ungünstig sind, d. h. ihre Energieniveaus werden nie Grundzustand. Es kommt an den Stufen somit zu Entartungen zwischen Grundzuständen, wobei die Differenz zwischen ihren Besetzungszahlen größer als Eins ist. Diese Stufen wurden auch in anderen kleinen Clustern gefunden [45, 51].

Die Lage dieser wichtigen Punkte lässt sich anhand des in Abbildung 3.3.3 dargestellten Grundzustands-Phasendiagramms analysieren. Die Funktionen aus Abbildung 3.3.2 tauchen darin als Schnitte entlang der μ-Achse wieder auf, während sich die Stufen nun an Linien zwischen verschiedenfarbigen Gebieten befinden. Die hohen Stufen verschwinden bei großer Korrelation, so dass dort dann auch Grundzustände mit $n = 3$ und $n = 7$ auffindbar sind. Bemerkenswert ist



(a) $U = 0t$ **(b)** $U = 4t$ **(c)** $U = 8t$

Abbildung 3.3.2: Die Teilchenzahl in Abhängigkeit vom chemischen Potential μ im kubischen Clustergas für drei verschiedene Korrelationsparameter U. Die erweiterten Parameter h, W und J sind Null. Die blaue Linie zeigt die Kurve für eine endliche Temperatur, wobei die Verschmierung der Stufen erkennbar ist.



(a) kompletter Parameterbereich **(b)** unverzerrter Ausschnitt

Abbildung 3.3.3: Die Besetzungszahl n in Abhängigkeit vom Korrelationsparameter U und dem chemischen Potential μ. Die Temperatur ist wie die erweiterten Parameter h, W und J Null. Die Farbflächen stehen für jeweils ein Gebiet im Parameterraum, in dem die Teilchenzahl konstant ist und deren Wert über die Legende oder die ggf. einbeschriebene Zahl zugeordnet werden kann. Bild (a) stellt den kompletten Parameterbereich mittels gestrichener Größen dar, während (b) einen unverzerrten Ausschnitt zeigt, in dem das Gebiet mit $n = 7$ schwarz hervorgehoben wurde.

der vergrößerte Ausschnitt in (b), der zeigt, dass es zwei nicht zusammenhängende Gebiete gibt, die jeweils mit sieben Elektronen besetzt sind. Die kleinere Region bei mittlerer Korrelation ist so schmal, das bei endlichen Temperaturen keine qualitative Auswirkung zu erwarten ist. Weiterhin zeigt die unverzerrte Darstellung auf der rechten Seite qualitativ den gleichen Verlauf wie das Bild auf der linken Seite, wo die Parameter skaliert dargestellt sind, d. h. die nichtlinearen Skalierungen ändern die Form der Flächen zumindest fern des Randes nicht drastisch.
Neben den Grenzen zwischen verschiedenfarbigen Flächen finden sich auch einzelne Punkte, an denen drei Grundzustände zufällig entartet sind. Die Parameter dieser *Tripelpunkte* lassen sich

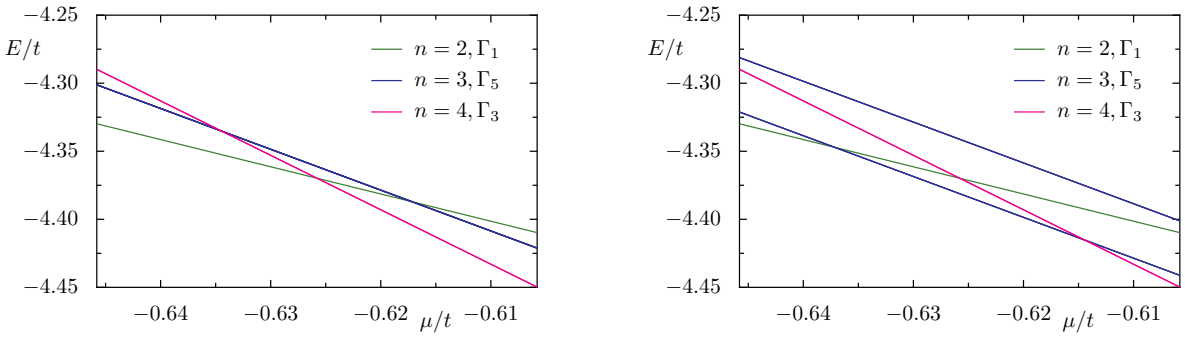
Teilchenzahlen n	Korrelation U/t	chem. Potential μ/t
0,1,2	0	-3
2-8	0	-1
2,3,4	13.29885	-0.4993926
6,7,8	3.372781	0.5218219
6,7,8	7.106821	1.3549741
6,7,8	15.32480	1.8342337

Tabelle 3.3.1: Tripelpunkte im Grundzustands-Phasendiagramm 3.3.3 für das abstoßende Modell $U/t \geq 0$ bei $h = W = J = 0\,t$. Auf Grund der Teilchen-Loch-Symmetrie wiederholen sich die Punkte für $n > 8$. Die kritischen Parameter wurden iterativ bis auf die hier gezeigte Genauigkeit berechnet. Im Fall $U = 0\,t$ entspricht das zugehörige chemische Potential den Energien der Einteilchenzustände und ist daher exakt.

numerisch sehr genau bestimmen und sind in Tabelle 3.3.1 zu finden. Sie können z. B. als Referenz für andere theoretische Berechnungen dienen, werden aber im Experiment kaum erreichbar sein, da dafür zwei Parameter präpariert werden müssten. Die Entartungslinien hingegen können experimentell überprüft werden, da sie über einen großen Bereich des Korrelationsparameters U vorhanden sind und das chemische Potential durch Dotierung variierbar ist.

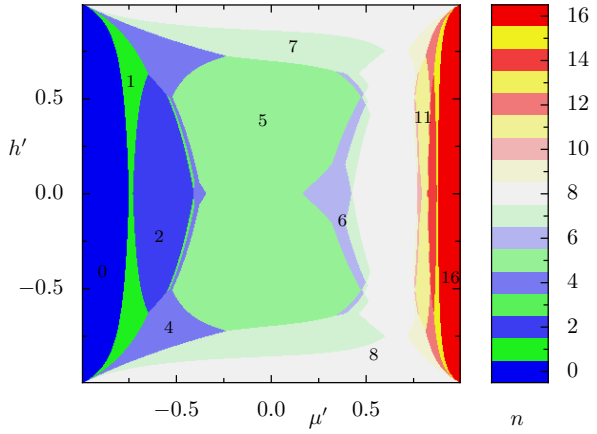
3.3.2 Magnetismus

Die speziellen Punkte, an denen Grundzustände stark abweichender Teilchenzahlen entartet sind, reagieren empfindlich auf ein angelegtes Magnetfeld, wie aus Abbildung 3.3.4 ersichtlich wird: Im linken Bild (a) wird der niedrigste Zustand mit $n = 3$ nie Grundzustand und der Entartungspunkt zwischen $n = 2$ und $n = 4$ ist erkennbar. Diese beiden Zustände bilden Singletts und werden durch das eingeschaltete Magnetfeld in Bild (b) nicht beeinflusst, während das Dublett $n = 3$ aufspaltet und einer der Zustände schon bei kleinem h Grundzustand wird. Dadurch ergeben sich zwei neue Entartungspunkte, die nun aber aufeinanderfolgende Teilchenzahlen beinhalten.
Die kompletten Grundzustands-Phasendiagramme bieten einen umfassenden Überblick über den Verlauf der Entartungslinien in Abhängigkeit vom Magnetfeld. In Abbildung 3.3.5 sind diese für den Fall $U = 6\,t$ abgebildet und es ist eine Vielzahl an Übergängen sichtbar. Mit Ausnahme des Bereichs $n = 5$ in der Umgebung von $h = \mu = 0\,t$ zeigt das Bild (b) bei kleinen Magnetfeldern minimalen Spin, was auf den erwarteten antiferromagnetischen Grundzustand hinweist, und somit in Übereinstimmung mit den kanonischen Ergebnissen aus Abbildung 3.2.4 ist. Im Unterschied zu den dort gezeigten Ergebnissen nimmt im großkanonischen Fall die Spinprojektion bei steigendem Magnetfeld nicht alle möglichen Werte an, sondern weist starke

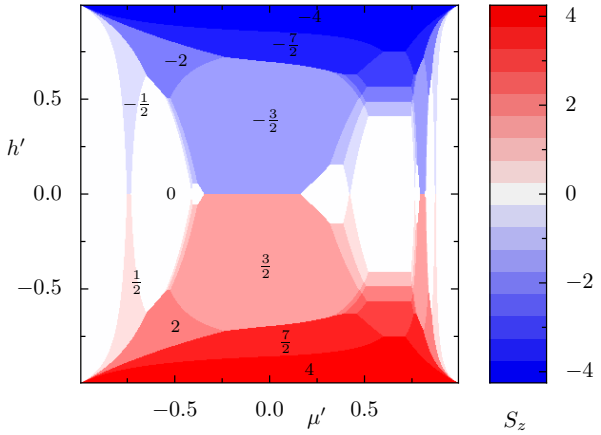


(a) ohne Magnetfeld **(b)** mit Magnetfeld $h = 0.04\,t$

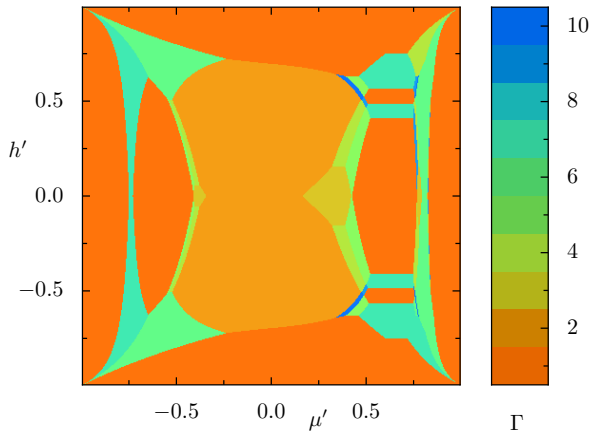
Abbildung 3.3.4: Der Verlauf der niedrigsten Energieniveaus in der Nähe eines Entartungspunktes in Abhängigkeit vom chemischen Potential μ bei $U = 6\,t$ und $W = J = 0\,t$. Im rechten Bild wurde ein kleines Magnetfeld $h = 0.04\,t$ hinzugefügt, wodurch erkennbar ist, dass die Zustände mit gerader Besetzungszahl Singletts bilden, während der Zustand mit $n = 3$ ein Dublett ist. Der jeweils niedrigste Zustand bei gegebenem μ ist der Grundzustand, so dass auf der linken Seite ein und auf der rechten zwei Übergänge zu sehen sind.



(a) Besetzungszahl



(b) Spinprojektion

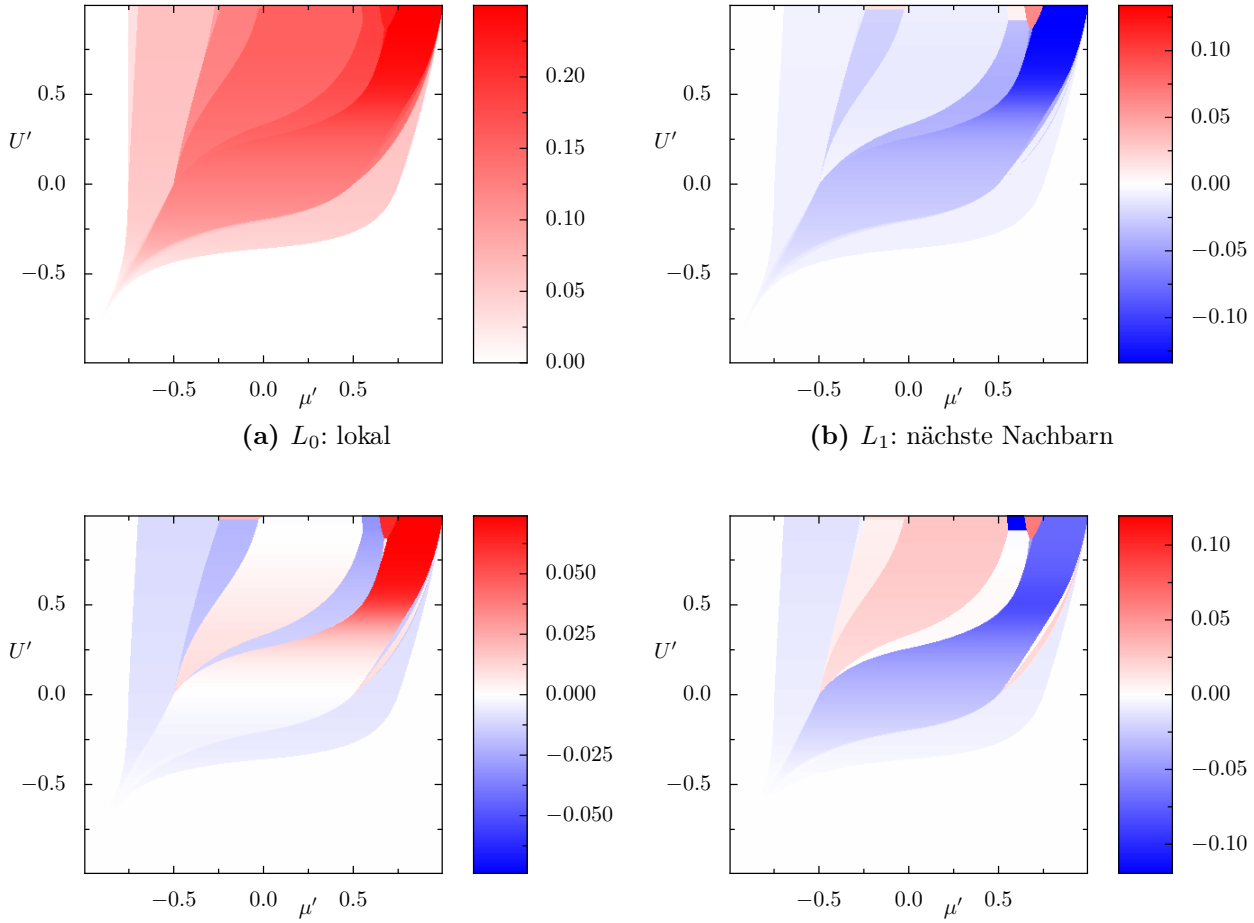


(c) räumliche Symmetrie

Abbildung 3.3.5: Besetzungszahl n, Spinprojektion S_z und räumliche Symmetrie Γ des Grundzustands in Abhängigkeit vom chemischen Potential μ und dem Magnetfeld h bei festem Korrelationsparameter $U = 6\,t$. Die erweiterten Parameter W und J sind Null. Farbflächen stehen für Gebiete konstanter Werte, welche aus der Legende rechts oder den einbeschriebenen Zahlen abgelesen werden können. Alle Bilder decken den selben, skalierten Parameterbereich ab, so dass n, S_z und Γ für jeden Punkt entnommen werden können.

Sprünge auf, wie z. B. bei $\mu \approx -0.6\,t$ von $S_z = 0$ zu $|S_z| = 2$, was durch den gleichzeitigen Wechsel der Besetzungszahl von $n = 2$ auf $n = 4$ erklärbar ist. Das System springt abrupt von einem Zustand mit zwei Elektronen, die ein Singlett bilden, zu einem mit vier Elektronen, die alle parallel ausgerichtet sind. Dies ist ein Beispiel für das komplexe Zusammenspiel der einzelnen Wechselwirkungen und konnte in dieser Form im isolierten Cluster nicht beobachtet werden.

Das komplizierte Verhalten der Spineinstellungen kann wieder anhand der Spinkorrelationsfunktionen (3.2.3) studiert werden. Alle vier räumlich relevanten Fälle sind in Abbildung 3.3.6 in Abhängigkeit der Parameter μ und U abgebildet. Die Besetzungszahl des Grundzustands hat einen starken Einfluss auf die Spinkorrelationen, so dass die Entartungslinien aus Bild 3.3.3a, welches den gleichen Parameterbereich abdeckt, erkennbar sind. Der große Bereich mit $n = 8$, der bis in die rechte obere Ecke reicht, zeigt erneut das antiferromagnetische Verhalten, welches auch im kanonischen Fall in Abbildung 3.2.7b beobachtet wurde: Die Korrelationsfunktionen der nächsten Nachbarn und die über die Raumdiagonale sind negativ, während die Flächendiagonale eine positive Tendenz aufweist.



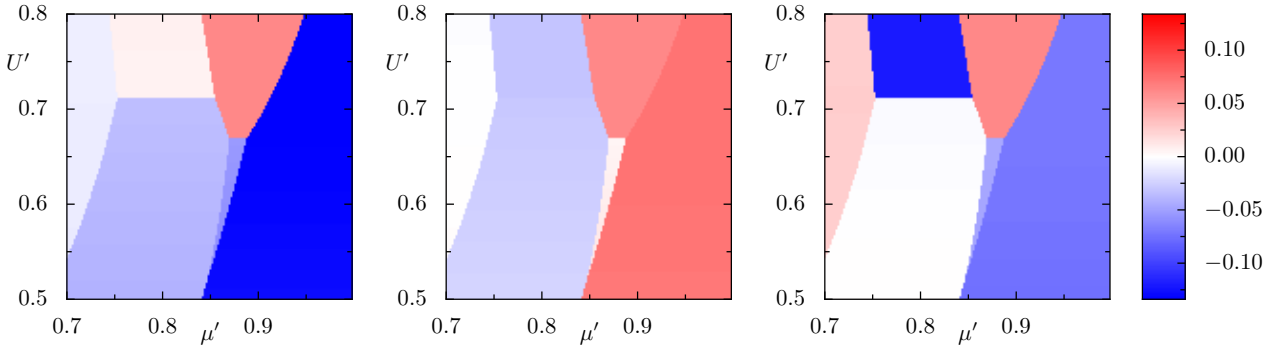
(a) L_0: lokal **(b)** L_1: nächste Nachbarn

(c) L_2: Flächendiagonale **(d)** L_3: Raumdiagonale

Abbildung 3.3.6: Die vier Spinkorrelationsfunktionen in Abhängigkeit des chemischen Potentials μ und des Korrelationsparameters U bei $h = W = J = 0\,t$. Die Funktionswerte sind durch die Farbskalen rechts jeden Bildes zugeordnet. Rote Flächen deuten eine Tendenz zu paralleler Spinausrichtung an, während blaue Bereiche für eine antiparallele stehen. Die Entartungslinien zwischen Zuständen verschiedener Teilchenzahl aus Abbildung 3.3.3 sind größtenteils sichtbar und es lassen sich daher die Besetzungszahlen zuordnen.

Interessanter ist der Fall $n = 7$, der in Abbildung 3.3.7 noch einmal vergrößert dargestellt ist. Dort ist in Bild (a) zu sehen, das er als einziges Gebiet eine signifikante positive Korrelation aufweist, die für parallele Ausrichtung steht und damit erneut das Theorem von NAGAOKA bestätigt. Dieses Gebiet lässt Ferromagnetismus im ausgedehnten Gitter erwarten und bricht erwartungsgemäß bei $U = 39.642\,t$ ($U' \approx 0.87$) zusammen, wo der Übergang zu minimalem Spin stattfindet.

Für zwei Elektronen unter der Halbfüllung, also $n = 6$, ist kein Anzeichen für eine ferromagnetische Ordnung sichtbar, obwohl für $U/t \to \infty$ im thermodynamischen Limes der Grundzustand und der Zustand voll ausgerichteter Spins gleiche Energie besitzen [52]. Am hier betrachteten Cluster ist sichtbar, dass für alle endlichen Korrelationswerte der Grundzustand minimalen Spin hat und es kann daher vermutet werden, dass auch im ausgedehnten System kein Ferromagne-



(a) nächste Nachbarn **(b)** Flächendiagonale **(c)** Raumdiagonale

Abbildung 3.3.7: Ausschnitte der Grafiken aus Abbildung 3.3.6 für den interessanten Bereich von fünf bis acht Elektronen. Die drei Spinkorrelationsfunktionen decken alle die gleichen Bereiche bzgl. des chemischen Potentials μ und des Korrelationsparameters U ab: Die Fläche auf der linken Seite jedes Bildes steht für eine Besetzung mit fünf Elektronen, während die beiden angrenzenden mit dem Übergang bei $U' \approx 0.91$ sechs Teilchen beinhalten. Ganz rechts in jedem Bild ist der halbgefüllte Fall zu sehen, der den Bereich $n = 7$ mit seinem Übergang bei $U' \approx 0.87$ begrenzt. Die Funktionswerte entstammen der am rechten Rand abgebildeten Farbskala, so dass die Intensitäten nicht mit Abbildung 3.3.6 übereinstimmen.

tismus auftritt, sondern sich der zugehörige Zustand nur im Limes dem Grundzustand nähert. Trotzdem findet in der Nähe des Nagaoka-Zustands bei $U = 61.313\,t$ ($U' \approx 0.91$) ein räumlicher Übergang für $n = 6$ statt. Er hat vor allem auf die Spinkorrelationsfunktionen bzgl. der Raumdiagonale 3.3.7c eine große Auswirkung, und ist somit evtl. über einen Nagaoka-ähnlichen Mechanismus erklärbar, bei dem z. B. die beiden Untergitter mit drei Elektronen auf vier Plätzen jeweils parallele Spinausrichtung aufweisen, während sie in der Kombination ein Singlett bilden. Der hier betrachtete Zustand mit sechs Elektronen scheint allgemein durch die Geometrie des Kubus bevorzugt zu werden, da er auch im erweiterten Hubbard-Modell einen unerwarteten Effekt bewirkt: In Abbildung 3.2.10e war zu sehen, dass er für das nicht-monotone Verhalten des Gesamtspin S unter Variation des ferromagnetischen Spin-Austausch-Parameters J verantwortlich ist, was in Abbildung 3.2.11 detailliert dargestellt wurde.

Für kleinere Besetzungszahlen sind die Spinkorrelationsfunktionen schwieriger zu interpretieren, da die freien Eckpunkte eine hohe Elektronen-Beweglichkeit ermöglichen und damit eine Ausbildung von starken räumlichen Korrelationen unterbunden wird. Andererseits ist aber z. B. für zwei Teilchen die antiparallele Ausrichtung in allen Grafiken aus Abbildung 3.3.6 ablesbar, da sich in diesem Fall beide Elektronen ungehindert im Modell bewegen können. Zusätzlich kann am oberen Rand der Bilder für $U > 223.714\,t$ der Übergang zu maximalem Spin des Bereiches $n = 4$ bestätigt werden, der hier ebenfalls ferromagnetische Tendenzen aufweist.

Abschließend kann gesagt werden, dass das Verhalten der Spins im Hubbard-Modell gerade für kleine Cluster komplex ist. Dabei wird tendenziell eine antiparallele Ausrichtung bevorzugt, wobei es definitiv Ausnahmen gibt und somit auch im ausgedehnten System Ferromagnetismus denkbar ist.

3.3.3 Anzeichen für den Mott-Übergang

Das Hubbard-Modell wurde bisher im gesamten Kapitel fast ausschließlich in Hinblick auf die grundlegenden Eigenschaften seines Grundzustands diskutiert und die historische Motivation wurde ignoriert. In diesem Unterabschnitt wird die Relevanz des kubischen Clusters für die Erklärung des in der Einleitung erwähnten Mott-Überganges diskutiert. Als relevante Größe wird die *Spektraldichte* J untersucht, welche nach NOLTING [24, Kap. 3.2.1] für fermionische Operatoren A und B als

$$J_{AB}(t,t') = \frac{1}{2\pi} \langle [A(t)\,,\, B(t')]_+ \rangle \tag{3.3.1}$$

definiert ist. Bei explizit zeitunabhängigem Hamiltonoperator ist sie nur von der Differenz $t-t'$ abhängig und kann nach einer Fouriertransformation als energieabhängige Funktion aus dem Spektrum berechnet werden:

$$J_{AB}(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle E_n \,|\, B \,|\, E_m \rangle \, \langle E_m \,|\, A \,|\, E_n \rangle \, e^{-\beta E_n} \left(e^{\beta\omega} + 1\right) \delta\left(\omega - (E_n - E_m)\right) \ , \tag{3.3.2}$$

wobei n und m über alle Zustände laufen und Z die großkanonische Zustandssumme bezeichnet. Die Energieniveaus E_n und die zugehörigen Zustände $|E_n\rangle$ sind also großkanonisch aufzufassen, d. h. sie sind die Eigenlösungen des erweiterten Hamiltonians (2.3.2) mit $h = W = J = 0\,t$. Die Spektralfunktion ist durch die δ-Distributionen gerade bei den Anregungsenergien des Systems nicht Null, wodurch sie für die Spektroskopie eine wichtige Kenngröße darstellt. Für das hier behandelte Problem interessiert insbesondere die Spektraldichte $J_{c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger}$ für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Elektronen. Sie lässt sich als Einteilchenzustandsdichte interpretieren, da mit Hilfe des Spektraltheorems [24, Kap. 3.2.3] die mittlere Besetzungszahl durch das Integral

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger}(\omega)}{e^{\beta\omega} + 1} d\omega \tag{3.3.3}$$

berechnet werden kann. Die für die Faltung verwendete Fermi-Dirac-Verteilung geht im Grenzfall $T \to 0\,\mathrm{K}$ in die Stufenfunktion $\Theta(E_\mathrm{F} - \omega)$ über. In diesem Fall wird $J_{c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger}$ über alle Energien kleiner als die Fermi-Energie E_F integriert:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle \overset{T \to 0}{=} \int_{-\infty}^{E_\mathrm{F}} J_{c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger}(\omega) d\omega \ . \tag{3.3.4}$$

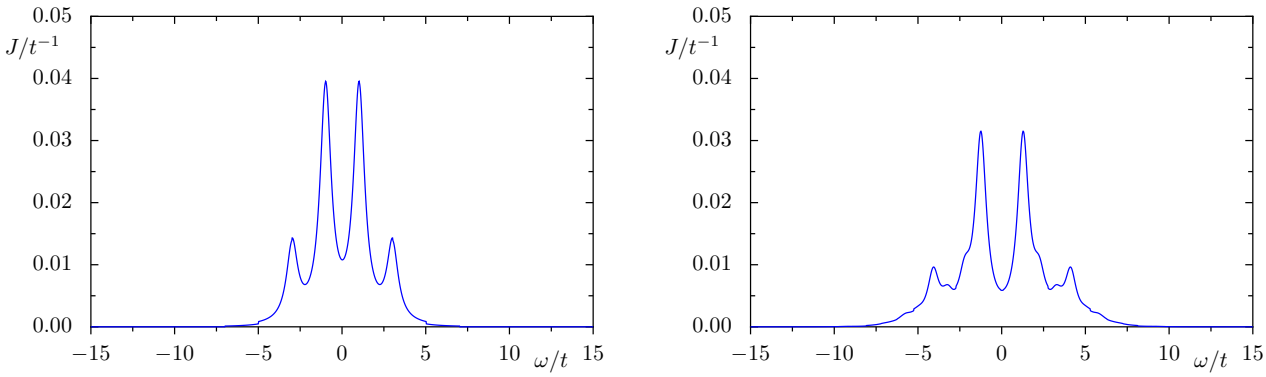
Die Spektralfunktion wurde bei Halbfüllung $\langle n \rangle = 8$ für einige Korrelationsparameter U berechnet, wobei durch die Definition (3.3.2) das Erzeugen aller Eigenfunktionen nötig war. Für diesen speziellen Fall liegt die Fermi-Energie immer bei $E_\mathrm{F} = 0\,t$, da durch die Teilchen-Loch-Symmetrie das Integral (3.3.4) dann genau die Hälfte abdeckt. Für die Darstellung in Abbil-

dung 3.3.8 wurden die Delta-Distributionen durch Lorentz-Verteilungen

$$\delta(\omega) \to \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{\Delta^2 + \omega^2} \tag{3.3.5}$$

der endlichen Breite Δ ersetzt, da im ausgedehnten System anstatt diskreter Energieniveaus Bänder erwartet werden. Die abgebildeten Funktionen stimmen sehr gut mit den bekannten Grafiken aus [19] überein, welche über einen kanonischen Ansatz für den Fall $n = 8$ berechnet wurden.

Im Bild (a) ist die Spektralfunktion für den unkorrelierten Fall $U = 0\,t$ zu sehen, wo sie nur vier Beiträge besitzt, die jeweils den Einteilchenenergien aus Abbildung 3.2.2 entsprechen, d. h. die breiten Strukturen entstehen nur durch die Faltung mit der Lorentzverteilung. Für endliche U ändert sich der Graph stark, wobei sich ab einem bestimmten Wert ein Spalt um $\omega = 0\,t$ öffnet, wo die Fermi-Energie liegt. Es bilden sich genau zwei Bänder, welche auch als *Hubbard-Bänder* bezeichnet werden. Das niedrigere Hubbard-Band ist bei $\langle n \rangle = 8$ vollständig gefüllt, während das obere leer ist. Sobald der Spalt zwischen beiden groß genug ist, können



(a) $U = 0t$, $\Delta = 0.4\,t$ **(b)** $U = 4t$, $\Delta = 0.4\,t$

(c) $U = 16t$, $\Delta = 0.4\,t$ **(d)** $U = 16t$, $\Delta = 0.2\,t$

Abbildung 3.3.8: Die energieabhängige Spektralfunktion des kubischen Clustergases für verschiedene Korrelationsparameter U bei $h = W = J = 0\,t$. Die Funktionen wurden bei mittleren Besetzung $\langle n \rangle = 8$ und der Temperatur $k_\mathrm{B}T = 0.01\,t$ berechnet und mit einer Lorentz-Verteilung der Breite Δ gefaltet.

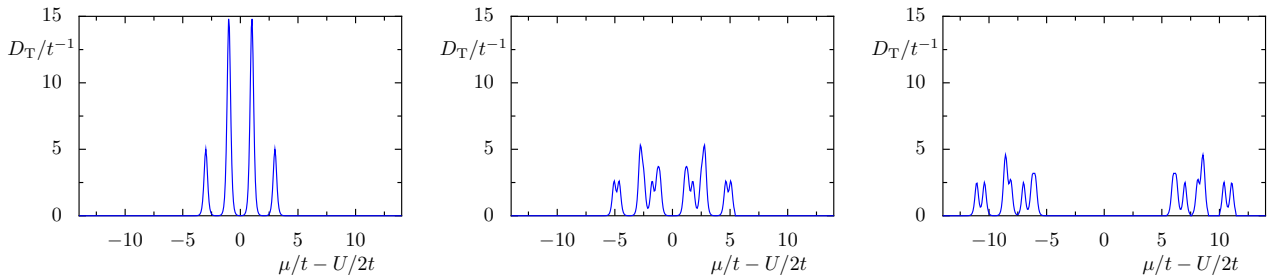
durch thermische Anregungen keine Elektronen mehr in das Leitungsband gebracht werden und der Stoff ist ein typischer Isolator. Für niedrige U überlappen beide Bänder und es ist eine solche Anregung möglich, so dass durch Erhöhen des Korrelationsparameters ein Metall-Isolator-Übergang induziert werden kann, der in diesem Rahmen als Mott-Übergang bezeichnet wird [53]. Wie der Vergleich von Bild (c) mit (d) zeigt, ist der Übergangsbereich in dieser Rechnung stark von der Verbreiterung Δ abhängig, welche künstlich eingefügt wurde, um den Effekten des ausgedehnten Systems gerecht zu werden. Es ist daher nicht zu erwarten, dass die Betrachtung des Clusters konkrete Werte für den Übergang, sondern maximal Anzeichen für dessen Eintreten liefern kann.
Neben der Spektraldichte wird auch die *thermodynamische Zustandsdichte*

$$D_{\mathrm{T}}(\mu) = \left(\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu}\right)_x = \beta \left(\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2\right) \tag{3.3.6}$$

betrachtet, welche auch als Suszeptibilität der Teilchenzahl gegenüber der Änderung des chemischen Potentials aufgefasst werden kann. Sie ist die Ableitung der in Abbildung 3.3.2 gezeigten Kurven $n(\mu)$, so dass deren Sprungstellen hier als Maxima wieder auftreten. Die thermodynamische Zustandsdichte ist damit ebenfalls ein Maß für das Vermögen des Systems Elektronen aufzunehmen. Ihr Graph in Abbildung 3.3.9 zeigt daher auch Ähnlichkeiten zur Spektraldichte und kann ebenso zur Begründung des Mott-Übergangs herangezogen werden, wobei hier keine Faltung mit einer Lorentz-Funktion stattfand, sondern die breiten Strukturen allein durch die endliche Temperatur begründet sind.

3.3.4 Clustergas des erweiterten Modells

Die Auswirkung der zusätzlichen Wechselwirkungen des Hubbard-Modells, welche in Gleichung (2.3.2) eingeführt wurden, wird in diesem Unterabschnitt für das Clustergasmodell diskutiert. Dabei wird der Einfluss der beiden erweiterten Parameter W und J separat untersucht,



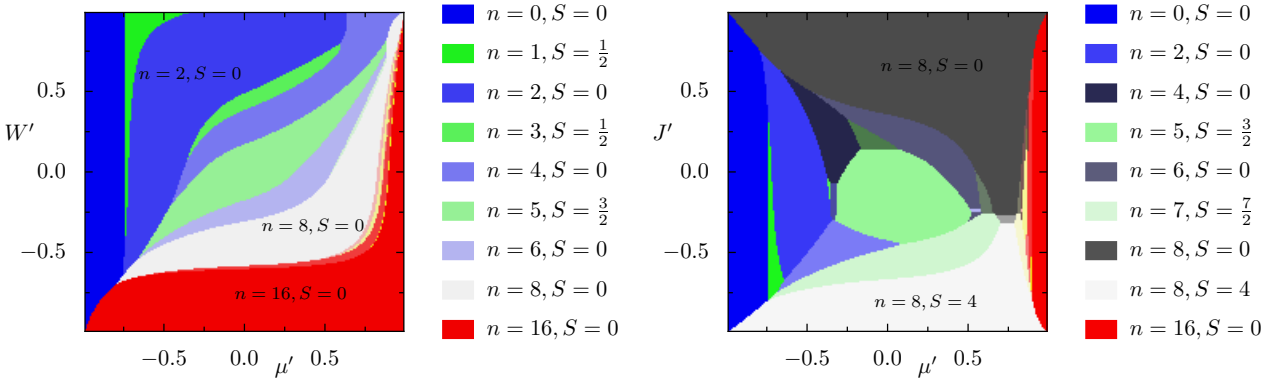
(a) $U = 0t$ **(b)** $U = 4t$ **(c)** $U = 16t$

Abbildung 3.3.9: Die thermodynamische Zustandsdichte des kubischen Clustergases für verschiedene Korrelationsparameter U bei der Temperatur $k_{\mathrm{B}}T = 0.1\,t$. Die erweiterten Parameter h, W und J sind Null. Die Skala des chemischen Potentials μ wurde um $U/2t$ verschoben, damit die Teilchen-Loch-Symmetrie besser zum Ausdruck kommt.

wobei zusätzlich der Parameter U der Hubbard-Wechselwirkung festgesetzt werden muss, damit die Darstellung zweidimensional bleibt. Die zugehörigen Grundzustands-Phasendiagramme sind in Abbildung 3.3.10 zu sehen und zeigen eine Vielzahl von Übergängen und Entartungslinien, was hier in der Folge nur eine kurze qualitative Diskussion zulässt.

Das Zusammenspiel des chemischen Potentials μ mit dem nn-Coulomb-Beitrag W ist im linken Bild (a) zu sehen, wobei qualitativ die gleichen Effekte wie in den Grundzustands-Phasendiagrammen bzgl. μ und U aus Abbildung 3.3.3 erkennbar sind. Dies ist plausibel, da sowohl W als auch U Parameter der Coulomb-Wechselwirkung darstellen und sich nur in ihren räumlichen Eigenschaften unterscheiden. Für kleine Cluster mit ihren analytischen Lösungen kann sogar gezeigt werden, dass die beiden Parameter fast immer in festen Kombinationen auftauchen [46, 51] und somit der Übergang zu einer effektiven Coulomb-Wechselwirkung möglich scheint. Die Entartungslinien, die in Kapitel 3.3.1 diskutiert wurden, werden für große Werte von W stabilisiert, wobei sogar neue Sprünge auftauchen, wie z. B. von $n = 4$ zu $n = 8$ bei $W = 4\,t$.

Der Einfluss der Austausch-Wechselwirkung J wird in Abbildung 3.3.10b untersucht, wobei qualitativ die gleichen Effekte wie im kanonischen Fall aus Abbildung 3.2.10 zu beobachten sind: Ein ferromagnetischer Austausch mit $J < 0\,t$ führt zu maximalem Spin, während der entgegengesetzte Fall $J > 0\,t$ nicht solch einen drastischen Effekt hat und vielmehr die schon vorhandene Tendenz zum Antiferromagnetismus nur verstärkt. In beiden Fällen führen extreme Werte zur Halbfüllung, da mit dieser Besetzung eine stabile Spinordnung mit einem Elektron pro Platz möglich ist. Die Entartungslinien aus Kapitel 3.3.1 sind auch hier vorhanden, wobei es zu kleineren Verschiebungen, wie z. B. dem relativ stabilen Zustand $n = 7$ bei $J \approx -t$, kommt. Neue Entartungspunkte sind am Beispiel $n = 0$ und $n = 2$ im Fall positiven Spinaustauschs bei $J = t$ beobachtbar.



(a) nn-Coulomb-Wechselwirkung $\propto W$ **(b)** Austausch-Wechselwirkung $\propto J$

Abbildung 3.3.10: Quantenzahlen des Grundzustands des kubischen Clustergases in Abhängigkeit vom chemischen Potential und den beiden Parametern des erweiterten Modells, W und J. Der Korrelationsparameter ist in beiden Bildern auf $U = 6\,t$ festgesetzt, während h und der jeweils nicht betrachtete Anteil des erweiterten Modells W bzw. J verschwinden. Die Farbflächen stehen für Gebiete konstanter Quantenzahlen, wobei die Legende zur rechten nur die größten Flächen aufführt.

3.4 Zusammenfassung

Das Hubbard-Modell auf dem Kubus wurde exakt gelöst und alle überprüften älteren Resultate konnten bestätigt werden. Darüber hinaus wurde der Grundzustand mittels der zugehörigen Phasendiagramme umfangreich analysiert, weitere Wechselwirkungen hinzugefügt und das Clustergasmodell betrachtet.

Die Frage nach den magnetischen Eigenschaften wurde zuvor schon umfassend beantwortet, wobei vor allem die Spinkorrelationsfunktionen die Tendenz zum Antiferromagnetismus bestätigen. In Bezug auf das ausgedehnte System konnte gezeigt werden, dass in fast allen Parameterlagen Ferromagnetismus unwahrscheinlich scheint, da der Nagaoka-Zustand mit $n = 7$ nur in einem schmalen Bereich des chemischen Potentials Grundzustand ist. Im zweiten Zustand mit maximalem Spin, der bei $n = 4$ zu finden ist, konnte zwar ebenfalls eine schwache ferromagnetische Tendenz nachgewiesen werden, diese wird aber nur für sehr hohe Coulomb-Parameter U erreicht und bei endlichen Temperaturen stark unterdrückt. Für diesen Fall besteht evtl. ein Zusammenhang mit einem Theorem von Mielke et al., welches besagt, dass Ferromagnetismus bei bestimmten Gittern nahe der Viertelfüllung $n \lessapprox N/2$ auftreten muss [54]. Die Voraussetzungen sind im hier behandelten Fall nicht vollständig erfüllt, aber trotzdem ist auffällig, dass das Modell nur für diesen und den Nagaoka-Fall Ferromagnetismus zeigt.

Weiterhin hat Tian gezeigt, dass für bestimmte Gitter und $n = N-2$ bei $U \to \infty$ der Nagaoka-Zustand die gleiche Energie wie der Grundzustand besitzt [52]. Aus diesem Ergebnis heraus könnte erwartet werden, dass der Kubus für große U im Fall $n = 6$ Ferromagnetismus zeigt. Dies ist nicht der Fall, obwohl bei $U = 61.313\,t$ eine Übergang zu finden ist, der evtl. mit einem Nagaoka-ähnlichen Mechanismus zu erklären ist, bei dem die beiden Untergitter jeweils vollständig magnetisiert, aber gegeneinander ausgerichtet sind.

Diese Betrachtungen sind alle nur für das endliche Modell mit acht Plätzen gültig. Schlussfolgerungen für den ausgedehnten Fall sind schwierig zu ziehen, geben aber evtl. wertvolle Hinweise auf das wirkliche Verhalten: Der Würfel mit periodischen Randbedingungen beschreibt das einfach kubische Gitter näherungsweise, so dass in diesem Fall Ferromagnetismus für hohe $U > 79.286\,t_{\mathrm{sc}}$ bei einer Elektronenbesetzungszahl von $7/8$ pro Atom zu erwarten wäre, da der isolierte Kubus mit $N = 8$ für $n = 7$ den Nagaoka-Zustand einnimmt. Weiterhin zeigt die Untersuchung bei endlichem Magnetfeld, dass eine Erhöhung des Korrelationsparameters U fast immer auch eine Erhöhung der Projektion des Gesamtspins zur Folge hat, was im Umkehrschluss eine größere Magnetisierbarkeit bei hohem U zur Folge hat. Die Frage nach dem Auftreten von (Anti-)Ferromagnetismus kann also für das einfach kubische Gitter nicht abschließend geklärt werden und benötigt weitere Untersuchungen.

Die Reaktion auf ein angelegtes Magnetfeld h wurde nicht nur für verschwindende Felder im Sinne der magnetischen Suszeptibilität, sondern auch für den kompletten Parameterbereich von h untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass für hohe Korrelationsparameter U kleine

Feldstärken ausreichen, um das Modell komplett zu magnetisieren, während dies für kleine U nicht der Fall war. Eine Ausnahme hierzu bilden die Besetzungszahlen $n = 4$ und $n = 6$, bei denen auch bei geringem U durch schwache Felder ein Spin im Grundzustand umgeklappt werden kann. Diese Übergänge sind mit einer Umordnung der Spins verbunden, was auch anhand der spezifischen Wärmekapazität nachvollzogen werden kann. Sie zeigt mehrere Maxima, wobei diese abhängig vom Korrelationsparameter sind. Das Maximum bei hohen Temperaturen wird mit dem Metall-Isolator-Übergang identifiziert, der auch anhand der Spektralfunktion und der thermodynamischen Zustandsdichte untersucht wurde. Dieser Mott-Übergang tritt im ausgedehnten System auf, so dass hier nur Anzeichen gefunden werden konnten. Trotzdem können die Ergebnisse auf das einfach kubische Gitter bezogen werden, welches näherungsweise durch das Clustergasmodell beschrieben wird. Der Einfluss des Elektronenbades wurde in Bezug auf alle anderen Parameter betrachtet und es konnten viele Entartungspunkte gefunden werden, an denen ungünstige Teilchenzahlen unterdrückt werden und in deren Nähe es auch bei endlichen Temperaturen durch kleine Parametervariation zu großen Effekten in den einzelnen Kenngrößen kommen kann.

Der Einfluss der zusätzlich betrachteten Wechselwirkungen im erweiterten Modell bestätigt oft die Erwartungen: Die Coulomb-Wechselwirkung W zwischen den nächsten Nachbarn im Modell führt – abhängig von ihrer Stärke relativ zur lokalen Variante U – zur Umsortierung der Elektronen, d. h. die räumliche Struktur wird geändert. Im Gegensatz dazu bewirkt ein antiferromagnetischer Spinaustausch wenig Übergänge, was die Tendenz des Hubbard-Modells zu antiferromagnetischer Ordnung bestätigt. Ein starker ferromagnetischer Spinaustausch hingegen führt zur Maximierung des Gesamtspins. Allgemein bewirkt die Austausch-Wechselwirkung eine stärkere Spinordnung als der alleinige Coulomb-Beitrag U im einfachen Hubbard-Modell, wie anhand des Clustergases zu sehen ist: Hier werden für große Beträge von J immer acht Elektronen auf den Kubus gebracht, da sie sich am besten regelmäßig auf den acht Plätzen anordnen lassen. Im Detail verhält sich das erweiterte Modell nicht immer so vorhersehbar, sondern zeigt unerwartete Reaktionen, die auf das komplizierte Zusammenspiel von kinetischer Energie, Coulomb-Wechselwirkung, Pauli-Prinzip, Gitterstruktur und den zusätzlichen Wechselwirkungen des erweiterten Modells hinweisen [24].

4 Störungsrechnung

Das ausgedehnte Gitter kann durch den bisher beschriebenen Formalismus nur näherungsweise mittels periodische Randbedingungen und der Clustergasnäherung betrachtet werden. Beide liefern diskrete Energieniveaus, obwohl im ausgedehnten Festkörper Bänder zu erwarten sind, so dass für dessen Beschreibung ein komplett anderer Formalismus eingesetzt werden muss.
Ein Weg wäre ausgehend vom gelösten Cluster das komplette Gitter aufzubauen, indem die fehlenden Bindungen mittels einer passend gewählten Störungsrechnung beschrieben werden. SÉNÉCHAL et al. konnten diesen Weg für ein- und zweidimensionale Systeme erfolgreich beschreiten [22]. Abbildung 4.0.1 zeigt eine Skizze, wie das einfach kubische Gitter aus einzelnen Würfeln mit jeweils acht Plätzen aufgebaut werden könnte.
Diese ausgedehnte Beschreibung soll hier nicht versucht, sondern eine Vorbetrachtung durchgeführt werden, die den Erfolg dieser Methode einzuschätzen helfen wird. Dafür wird das Problem wieder auf ein endliches Gitter beschränkt: Konkret wird der achteckige Kubus aus kleineren Clustern aufgebaut und die fehlenden werden Kanten durch eine Störungsrechnung beschrieben. Für dieses Verfahren gibt es, wie in Abbildung 4.0.2 zu sehen, drei verschiedene Möglichkeiten Basiscluster zu wählen, um den kompletten Würfel zu modellieren. Aus dem Vergleich mit den exakten Ergebnissen kann die Güte dieser approximativen Beschreibung und daraus evtl. ein erster Ansatz für eine ausgedehnte Theorie abgeleitet werden. Im nächsten Abschnitt wird diese Variante der Störungsrechnung näher beschrieben, wobei sich die Ausführung in diesem Kapitel auf das einfache Hubbard-Modell

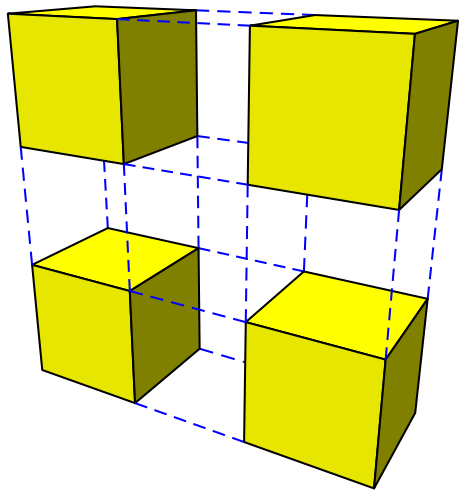
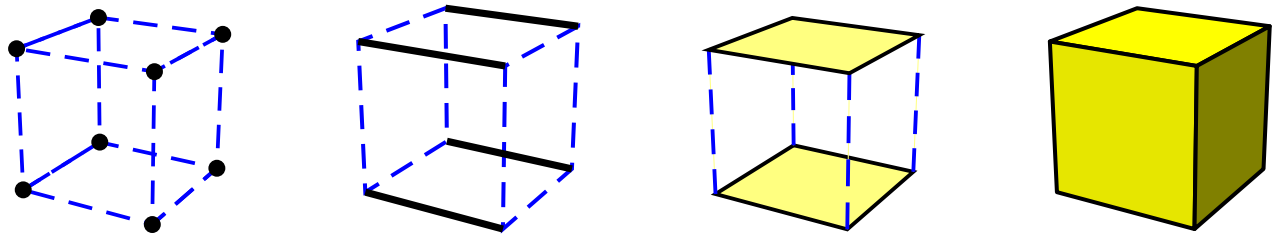


Abbildung 4.0.1: Schema einer Clusterstörungsrechnung.

$$H = t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} c^{\dagger}_{j\sigma} c_{i\sigma} + U \sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

aus Gleichung (2.2.2) beschränkt. Prinzipiell könnte auch das erweiterte Modell betrachtet werden, wobei die zusätzlichen Beiträge sowohl in den exakten Basisclustern als auch in der Störungsrechnung berücksichtigt werden müssten.



(a) Einzelplätze **(b)** Hanteln **(c)** Quadrate **(d)** Exakt

Abbildung 4.0.2: Betrachtete Störungsrechnungen des Kubus, in denen die Größe der gelben bzw. schwarzen Basiscluster variiert wird. Die fehlenden, blauen Kanten werden näherungsweise behandelt. Im rechten Bild (d) ist die exakte Lösung zum Vergleich dargestellt, welche als Referenzsystem dient.

4.1 Grundlagen

Die skizzierte Methode beruht auf der Zerlegung des Gesamthamiltonians in einen gelösten Anteil und einem Störterm

$$H = H^{(0)} + V \qquad \text{mit} \qquad H^{(0)} \left| E_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| E_i^{(0)} \right\rangle \ , \tag{4.1.1}$$

der dann mittels der in Anhang C beschriebenen Schrödinger-Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung behandelt wird. Hierbei enthält $H^{(0)}$ die Beiträge der Basiscluster und hat natürlich die gleiche Gestalt wie H, wobei ein anderer Graph $\tilde{\Lambda}$ mit $\tilde{N}$ Eckpunkten zugrunde liegt. Die Parameter der verschiedenen Basiscluster sind in Tabelle 4.1.1 zusammengefasst.

Durch die Zerlegung (4.1.1) wird die kinetische Energie des Hüpfterms H_t aufgeteilt. Ein Teil der Kanten des Würfels wird exakt in den Basisclustern behandelt, während der Rest durch V abgedeckt wird. Das Kantenverhältnis ν gibt deren Anteil an der Gesamtanzahl an. Die Störungsrechnung wird folglich effektiv im Parameter $\nu t/U$ durchgeführt, der das Verhältnis von V zu $H^{(0)}$ und damit die Güte der Approximation einzuschätzen hilft.

	Basiscluster	Eckpunkte $\tilde{N}$	Dimension $\tilde{D}$	Anzahl N_C	Kantenverhältnis ν
(a)	Einzelplätze	1	4	8	1
(b)	Hanteln	2	16	4	$\frac{2}{3}$
(c)	Quadrate	4	256	2	$\frac{1}{3}$
(d)	Exakt	8	65 536	1	0

Tabelle 4.1.1: Parameter der einzelnen Störungsrechnungen für den Kubus, wobei zum Vergleich auch der exakte Fall (d) mit aufgenommen wurde. Die Dimension $\tilde{D} = 4^{\tilde{N}}$ bezieht sich auf die Dimension des zugrundliegenden Hilbertraumes, während das Kantenverhältnis ν den Anteil der durch Störungsrechnung zu berücksichtigenden Kanten angibt.

Das Problem der isolierten Basiscluster konnte auf Grund der geringeren Hilbertraumdimensionen $\tilde{D} = 4^{\tilde{N}}$ analytisch gelöst werden, wobei für das Quadrat auf [51] zurückgegriffen wurde. Aus dem so bekannten Resultat

$$\tilde{H}\,|\alpha\rangle = \tilde{E}_\alpha\,|\alpha\rangle \qquad \text{mit} \qquad |\alpha\rangle = \sum_{i=1}^{\tilde{D}} a_{\alpha,i}\,|\varphi_i\rangle \qquad \alpha = 1, 2, \ldots, \tilde{D} \tag{4.1.2}$$

kann die Gesamtlösung für $H^{(0)}$ konstruiert werden. Die zweite Gleichung soll hierbei andeuten, dass die Lösungen der Basiscluster $|\alpha\rangle$ als Linearkombination ihrer generischen Basisvektoren $|\varphi_i\rangle$ aus (2.1.2) ausgedrückt werden. Da die N_C Basiscluster in nullter Ordnung nicht wechselwirken, ist jedes direkte Produkt ihrer Zustände Eigenvektor zu $H^{(0)}$ und wird durch einen Multiindex $\boldsymbol{\alpha} = \{\,\alpha_1, \ldots, \alpha_{N_\mathrm{C}}\,\}$ beschrieben:

$$|\boldsymbol{\alpha}\rangle := |1;\alpha_1\rangle \otimes \cdots \otimes |N_\mathrm{C};\alpha_{N_\mathrm{C}}\rangle \qquad \text{mit} \qquad E_{\boldsymbol{\alpha}} = \sum_{i=1}^{N_\mathrm{C}} \tilde{E}_{\alpha_i}\ , \tag{4.1.3}$$

wobei die Notation $|i;\alpha\rangle$ den α-Zustand des i-ten Clusters bezeichnet. Weiterhin wurde eine Normalordnung der einzelnen Basiscluster eingeführt, welche im folgenden Unterabschnitt wichtig werden wird.

4.1.1 Darstellung des Störterms

Der Störterm muss im zugrundeliegenden Hilbertraum der Clusterzustände (4.1.3) angegeben werden, welche von nun an als Basis fungieren. Das zugehörige Skalarprodukt lautet

$$\langle\boldsymbol{\alpha}\,|\,\boldsymbol{\beta}\rangle = \prod_{j=1}^{N_\mathrm{C}} \langle j;\alpha_j\,|\,j;\beta_j\rangle\ , \tag{4.1.4}$$

so dass Orthonormalität und Vollständigkeit gesichert sind. Der Störterm V muss alle Kanten des vollen Problems enthalten, die noch nicht durch die elementaren Cluster abgedeckt werden, d.h. die zugeordneten Terme aus H_t. Für eine konsistente Darstellung werden Erzeuger $b^\dagger_{i,i'\sigma}$ und Vernichter $b_{i,i'\sigma}$ benötigt, die auf die obigen Clusterzustände wirken und ein Elektron mit Spin σ am Platz i' des i-ten Clusters erzeugen bzw. vernichten. Diese Operatoren werden aus den Vernichtern und Erzeugern für die jeweiligen Basiscluster aufgebaut:

$$b_{i,i'\sigma}\,|\boldsymbol{\alpha}\rangle := \prod_{j=1}^{i-1}(-1)^{n_j(\alpha_j)} \left(\bigotimes_{j=1}^{i-1} |j;\alpha_j\rangle\right) \otimes \left(c_{i'\sigma}\,|i;\alpha_i\rangle\right) \otimes \left(\bigotimes_{j=i+1}^{N_\mathrm{C}} |j;\alpha_j\rangle\right)\ , \tag{4.1.5}$$

wobei die mittlere Klammer so zu verstehen ist, dass der c-Operator lokal im Hilbertraum des i-ten Clusters wirkt, d. h. es ist der normale Vernichtungsoperator analog zu Abschnitt 2.1. Der Vorfaktor stellt die Antisymmetrisierung unter Elektronenvertauschung sicher, wobei die

Besetzungszahl $n_j(\alpha_j) = \langle j;\alpha_j|n|j;\alpha_j\rangle$ des j-ten Clusters eingeht. Mit Hilfe der so eingeführten Operatoren kann der kinetische Term zwischen verschiedenen Clustern

$$V = t\sum_{i,j=1}^{N_\mathrm{C}}\sum_{i',j'=1}^{\tilde{N}} S_{\substack{i,i'\\j,j'}}\left(b^\dagger_{i,i'\uparrow}b_{j,j'\uparrow} + b^\dagger_{i,i'\downarrow}b_{j,j'\downarrow}\right) \tag{4.1.6}$$

ausgedrückt werden, wobei die erste Summe über alle Cluster und die zweite über die Eckpunkte innerhalb dieser Cluster läuft. Die Strukturmatrix

$$S_{\substack{i,i'\\j,j'}} = \begin{cases} 1 & \text{Kante vom Platz } i' \text{ des Clusters } i \text{ zu Platz } j' \text{ im } j\text{-ten Cluster } (i\neq j)\\ 0 & \text{keine solche Kante}\end{cases} \tag{4.1.7}$$

gibt an, welche Kanten zwischen den Basisclustern existieren und somit erfasst werden müssen. Die Matrix wird symmetrisch gewählt, um die Analogie zum ungerichteten Graph herzustellen und die Hermitizität von V sicherzustellen.

4.1.2 Lösungsverfahren

Das gerade definierte Problem soll, wie in Anhang C beschrieben, in nullter, erster und zweiter Ordnung Störungstheorie betrachtet werden. Die nullte Ordnung entspricht direkt der Energie $E_{\boldsymbol{\alpha}}$ der Zustände (4.1.3), da $H^{(0)}$ in der gewählten Basis diagonal ist.
Für die Energiekorrekturen erster Ordnung müssen die Eigenwerte der Matrixdarstellung von V in der ungestörten Basis ermittelt werden. Hierbei lässt sich ausnutzen, dass die Gesamtspin-Operatoren S_z und R_z in dieser Basis Diagonalgestalthaben und mit dem Störterm vertauschen, da V weder die Teilchenzahl noch die Projektion des Gesamtspins ändert. Analog zu den Spinsymmetrien im exakten Modell aus Unterabschnitt 2.4.1 folgt hieraus eine blockdiagonale Gestalt von V bzgl. der Quantenzahlen von S_z und R_z. Die z-Komponenten dieser beiden Spinobservablen sind nach Gleichung (2.1.5) und (2.4.1) Summen aus den lokalen Operatoren $S_{z,j}$ bzw. $R_{z,j}$ bzgl. einzelner Plätze und damit auch Summen der Spinprojektionen der einzelnen Cluster:

$$S_z = \sum_{j=1}^{N} S_{z,j} = \sum_{i=1}^{N_\mathrm{C}}\left(\sum_{i'=1}^{\tilde{N}} S_{z,ii'}\right)\ , \tag{4.1.8}$$

wobei die Klammer den Gesamt-S_z-Operator zum i-ten Cluster darstellt, da über alle internen Plätze i' summiert wird. Er ist ein Eigenoperator zu den Zuständen $|i,\alpha_i\rangle$. Für R_z gilt ein analoger Ausdruck, so dass die durch direkte Produkte der Clustereigenzustände gebildete Wellenfunktion automatisch Eigenfunktion zu diesen beiden Spinoperatoren ist. Die Gesamtspin-Operatoren und die Raumsymmetrien besitzen nicht eine solch einfache Darstellung und können hier somit nicht sofort genutzt werden.

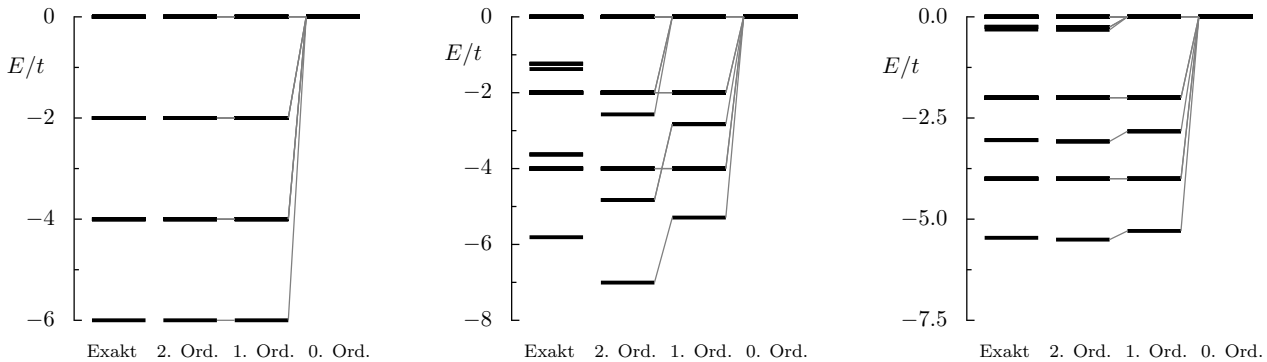
Die Energiekorrekturen der zweiter Ordnung ergeben sich ebenfalls aus der Matrixdarstellung von V, wobei sie vorher wie in (C.4.5) angegeben transformiert werden muss. Die Auswertung des Störterms und damit das Aufstellen der Matrixdarstellung wurde mit Hilfe von `Mathematica` [33] analytisch durchgeführt, um danach durch simples Einsetzen der Parameter eine schnelle Berechnung zu ermöglichen. Der Nachteil dieser Methode ist ihr Aufwand, da die Eigenzustände der kleinen Cluster teilweise recht lange Ausdrücke sind, wie für das Quadrat in [45] nachzuschlagen ist. Für den Fall (c), wo diese als Basis verwendet wurden, konnte die Berechnung daher für $n \leq 3$ durchgeführt werden.

4.2 Ergebnis

Mit den berechneten Spektren könnten im Prinzip alle Größen des Kapitels 3 diskutiert werden, welche nur die Energieeigenwerte benötigen. Die ausufernde Flut an Bildern wäre in diesem Rahmen schwer zu bewerten, so dass hauptsächlich auf eine Diskussion der Energieniveaus bei fester Teilchenzahl n zurückgegriffen wird. Dafür werden zwei Darstellungen herangezogen, wobei zum Einen das komplette Spektrum und zum Anderen nur die niedrigsten Zustände gezeigt werden. Für einen besseren Vergleich mit den Ergebnissen des vorherigen Kapitels werden in einem abschließenden Unterabschnitt exemplarisch zwei thermodynamische Größen für die einzelnen Störungsrechnungen diskutiert.

4.2.1 Abhängigkeit vom Korrelationsparameter U

In diesem ersten Unterabschnitt soll die Störungsrechnung für den Kubus aus einzelnen Plätzen für verschiedene Korrelationsparameter U untersucht werden. In Abbildung 4.2.1 sind die



(a) $U = 0t$ **(b)** $U = 2t$ **(c)** $U = 16t$

Abbildung 4.2.1: Niedrigste Energieniveaus für die Störungsrechnung bei $n = 2$ Elektronen auf dem Kubus aus Einzelplätzen für verschiedene Korrelationsstärken U. In jedem Bild sind die Energieniveaus der exakten Rechnung und der Störungsrechnung in 2., 1. und 0. Ordnung als schwarze Balken dargestellt. Die grauen Verbindunglinien deuten die Herkunft der Niveaus aus niedrigerer Ordnung an, so dass auch die Energiekorrekturen $E^{(1)}$ und $E^{(2)}$ ablesbar sind.

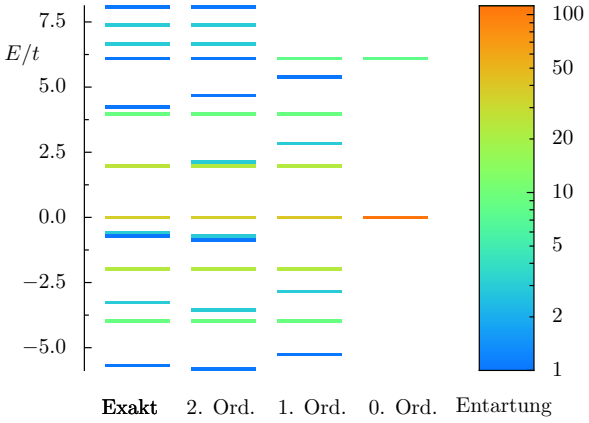
niedrigsten Energieniveaus für verschiedene U aufgetragen. Bild (a) zeigt für verschwindende Korrelation schon in erster Ordnung ein exaktes Spektrum bei den verschiedenen Zweierkombinationen der Einteilchenenergien aus Abbildung 3.2.2. Durch die vereinfachte Struktur des Hamiltonians, der für $U = 0\,t$ nur den kinetischen Beitrag enthält, ist die Störungsrechnung in diesem Ausnahmefall exakt. Auf der anderen Seite ist für hohe Korrelation $U = 16\,t$ in Bild (c) eine sehr gute Übereinstimmung in zweiter Ordnung zu sehen, wobei auch die erste Ordnung schon gute Resultate erzielt. Im Gegensatz dazu ist der Fall geringer Korrelation in (b) durch die zweite Ordnung nicht gut beschreibbar: Der niedrigste Zustand liegt weit unter dem exakt berechneten Grundzustand und auch höhere Zustände weichen stark ab. In diesem Fall liefert die erste Ordnung vergleichbare bzw. besser Resultate. Sie ist generell robuster, da sie durch die exakte Grundzustandsenergie nach unten beschränkt ist. Dies folgt aus dem Rayleigh-Ritz-Prinzip, welches besagt, dass der Erwartungswert des Hamiltonians H bzgl. einer beliebigen Wellenfunktion nie unter der Grundzustandsenergie liegen kann. Die Energiewerte erster Ordnung sind aber genau Erwartungswerte von $H^{(0)} + V$, so dass die Beschränkung folgt:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \left\langle \varphi \,\middle|\, H^{(0)} \,\middle|\, \varphi \right\rangle + \langle \varphi \,|\, V \,|\, \varphi \rangle = \langle \varphi \,|\, H \,|\, \varphi \rangle \geq E_0 \,, \tag{4.2.1}$$

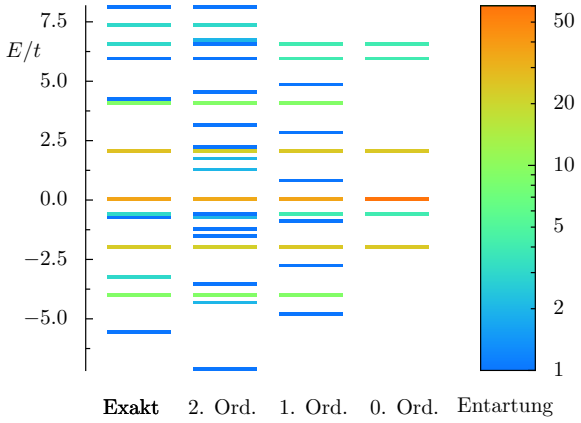
wobei $|\varphi\rangle$ eine geeignete Wellenfunktion ist, wie sie in Anhang C eingeführt wird. Zusätzlich kann der niedrigste Zustand gegenüber der nullten Ordnung nur abgesenkt werden, so dass er ingesamt in beide Richtungen beschränkt ist.
Das Versagen der Störungsrechnung bei niedrigen Korrelationsparametern ist nicht verwunderlich, da der effektive Entwicklungsparameter $\nu t/U$ vor allem bei hohem U klein und die Störungsrechnung erst dann gerechtfertigt ist. Der Parameter kann natürlich auch durch die Variation des Kantenverhältnisses, also der zugrundliegenden Cluster, beeinflusst werden, was im nächsten Unterabschnitt untersucht wird.

4.2.2 Abhängigkeit vom Basiscluster

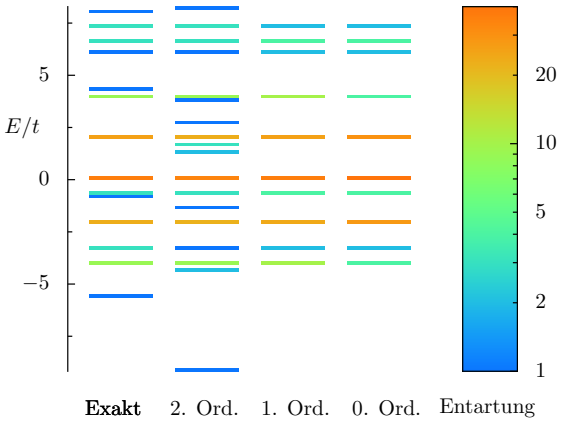
In Tabelle 4.1.1 sind die Kenndaten der drei verschiedenen Basiscluster gelistet, woraus zu schließen wäre, dass die größeren Bausteine bessere Ergebnisse liefern müssen, da ihr Kantenverhältnis niedriger ist. Die Ergebnisse in Abbildung 4.2.2 widersprechen dem. Sie zeigen eine Gegenüberstellung der Spektren mit den Entartungen der jeweiligen Niveaus bei konstanter Besetzungszahl $n = 2$ und identischer Korrelationsstärke $U = 6\,t$.
Die gerade skizzierte Argumentation kann aber zumindest für die nullte Ordnung bestätigt werden, wo das Spektrum von den Quadraten am besten repräsentiert wird. Die erste Ordnung ist in allen drei Fällen vergleichbar und liefert immer eine Verbesserung. Diese Tendenz verstärkt sich noch für die zweite Ordnung, bei der sowohl die Hanteln als vor allem auch die Quadrate stark vom exakten Spektrum abweichen. Interessanterweise wird das Spektrum am oberen Ende von allen Basisclustern gut wiedergegeben, was als Kontrolle der Rechnungen herangezogen



(a) Einzelplätze



(b) Hanteln



(c) Quadrate

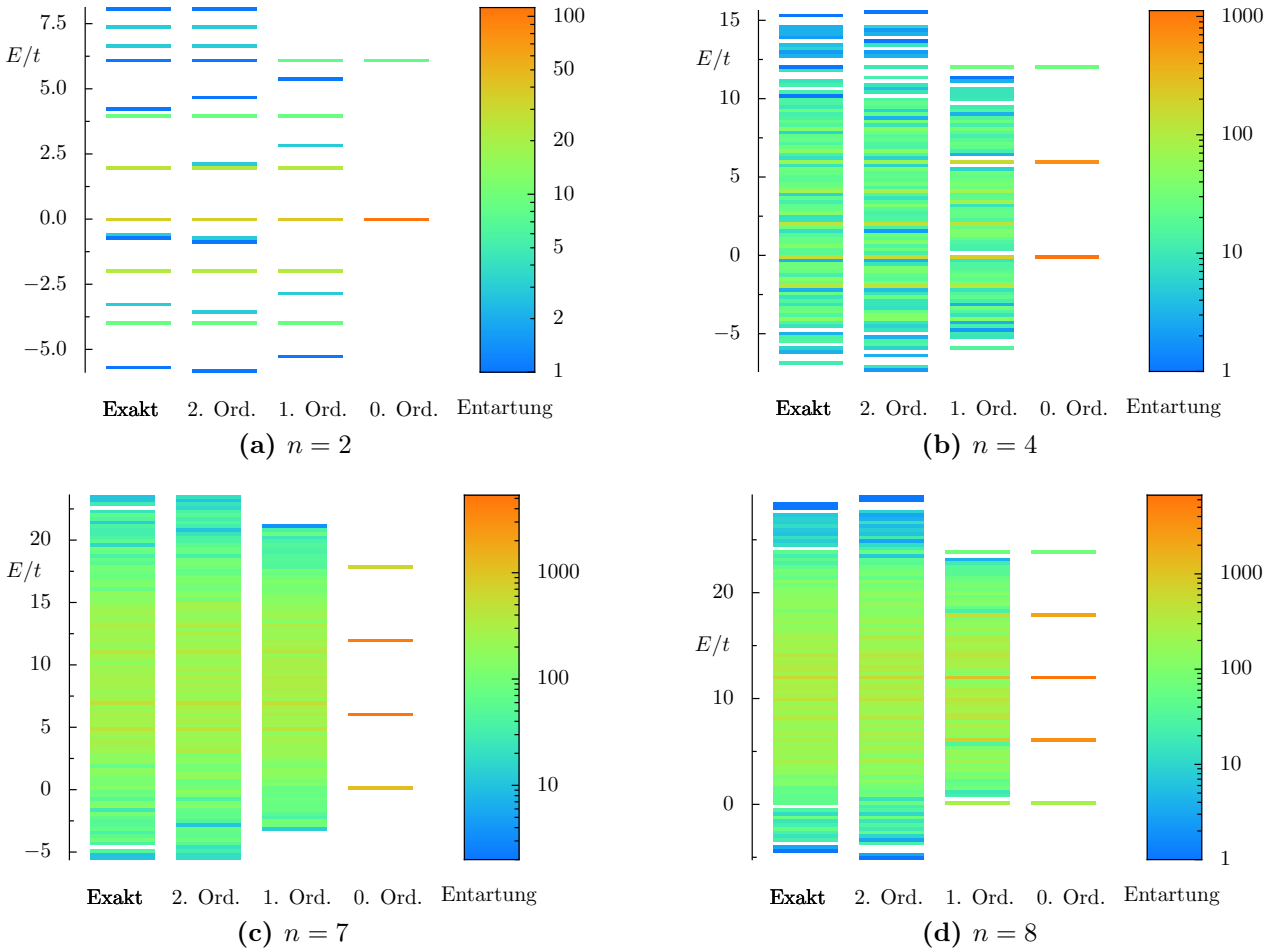
Abbildung 4.2.2: Störungsrechnung für alle möglichen Basiscluster bei $n = 2$ und $U = 6\,t$. Abgebildet sind alle Energieniveaus mit jeweiliger Entartung, welche aus der logarithmisch aufgetragenen Farbskala auf der rechten Seite jedes Bildes abgelesen werden kann. Die exakten Ergebnisse sind in allen drei Bildern identisch.

werden kann. Es ist trotzdem nicht zu erwarten, dass die Tieftemperaturphysik von den größeren Basisclustern in zweiter Ordnung richtig beschrieben werden kann. Die schlechte Güte der Störungsrechnung ist evtl. der hohen Komplexität der Grundzustände geschuldet, welche fast immer den größten Matrizen entstammen und deren analytischen Ergebnisse für kleine Cluster oft die umfangreichsten Ausdrücke sind [45, 51].

4.2.3 Abhängigkeit von der Teilchenzahl n

Als letzter Parameter der Störungsrechnung bleibt noch die Anzahl der Elektronen n auf dem Kubus zu untersuchen. Die Spektren im mäßig korrelierten Fall $U = 6\,t$ sind für das Einzelplatzmodell in Abbildung 4.2.3 abgebildet. Deutlich ist die wachsende Anzahl der Zustände zu erkennen, so dass schon für vier Elektronen in der hier gezeigten Auflösung ein quasi-kontinuierliches Spektrum vorliegt. Aus diesem Grund wurden die anderen Parameter nur für $n = 2$ diskutiert. Alle Besetzungen zeigen recht gute Übereinstimmung in zweiter Ordnung und es sind keine qualitativen Unterschiede auszumachen, während die erste Ordnung nur bei geringer Besetzung den Grundzustand annehmbar approximiert. In Bezug auf das Clustergasmodell lässt sich schlussfolgern, dass abhängig vom chemischen Potential das System bei geringer Besetzung eine bessere Übereinstimmung mit dem exakten Modell zeigen wird.

Die nullte Ordnung ist beim Modell der Einzelplätze etwas außergewöhnlich, da keine einzige Kante berücksichtigt wird. Der Hamiltonian besteht somit nur aus dem Hubbard-Beitrag und für die Energieniveaus sind nur die Anzahl der Doppelbesetzungen relvant. Deshalb sind die Linien äquidistand im Abstand U verteilt und weisen eine hohe Entartung auf. Im weniger als halbgefüllten Fall $n \leq 8$ entspricht die Anzahl der Niveaus genau der maximalen Anzahl an Doppelbesetzungen. Dafür gibt es genau $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor + 1$ Möglichkeiten, wobei $\lfloor\ \rfloor$ das Abrunden auf Ganzzahlen bedeutet. Der mehr als halbgefüllte Fall lässt sich wiederum über die Teilchen-Loch-Symmetrie betrachten, welche auch für die Störungsrechnung gilt.



(a) $n = 2$ **(b)** $n = 4$

(c) $n = 7$ **(d)** $n = 8$

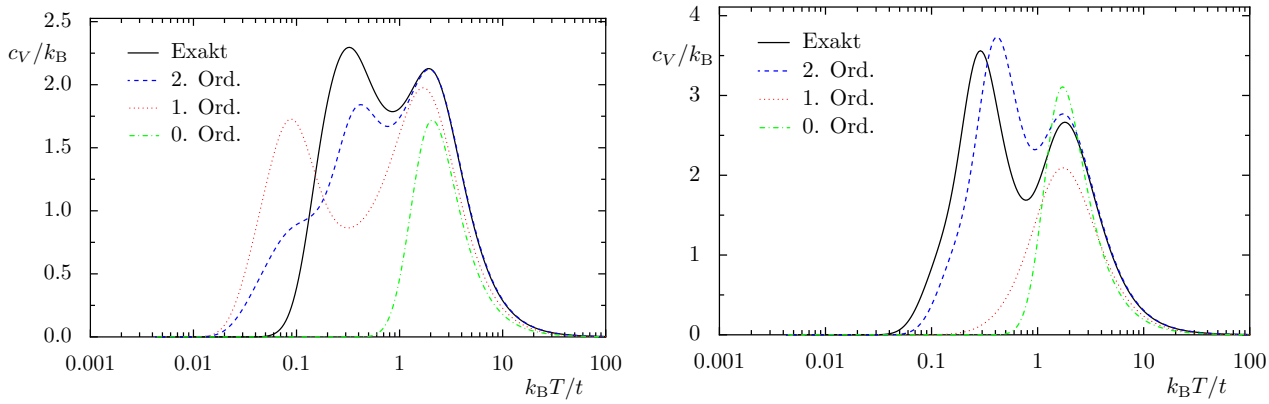
Abbildung 4.2.3: Komplette Spektren der Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung für $U = 6\,t$ auf dem Kubus aus Einzelplätzen bei verschiedenen Besetzungszahlen n. Die Farbgebung entspricht der Vielfachheit der Niveaus und kann über die Legenden rechts jedes Bildes zugeordnet werden. Die Bilder mit hohen Besetzungszahlen weisen in der hier gezeigten Auflösung ein quasi-kontinuierliches Spektrum auf, so dass die Farbgebung als eine Art Zustandsdichte fungiert.

4.2.4 Thermodynamische Größen

In den letzten Unterabschnitten wurde der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Störungsrechnung isoliert diskutiert. Aus den gezeigten Spektren ist nur schwer abzuschätzen, welche Auswirkung sie auf die Bilder aus Kapitel 3 haben werden, so dass in diesem letzten Unterabschitt exemplarisch zwei thermodynamische Größen in Hinblick auf die Störungsrechnung untersucht werden. Hierbei stellt sich die zentrale Frage, inwiefern die Betrachtung der Spektren Rückschlüsse auf die Güte der Approximation diese Größen zulässt.

Als Erstes wird im kanonischen Ensemble die spezifische Wärmekapazität aus dem Unterabschnitt 3.2.3 betrachtet. In Abbildung 4.2.4 sind zwei der Graphen bei mittlere Korrelationsstärke $U = 6\,t$ mit den zugehörigen Ergebnissen der Störungsrechnung gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die nullte und erste Ordnung den Verlauf nicht wiedergeben, während die zweite Ordnung zumindest im halbgefüllten Fall (b) recht gut mit dem exakten Ergebnis übereinstimmt. Für $n = 7$ gibt es relativ starke Abweichungen im Bereich niedriger Temperaturen, was auf größere Fehler in den niedrig liegenden Energieniveaus schließen lässt. Anhand dieser beiden Grafiken ist schon ersichtlich, dass aus den bisher qualitativ diskutierten Spektren nicht direkt auf die Güte der Approximation thermodynamischer Größen geschlossen werden kann, da hier der Fall $n = 8$ besser beschrieben wird. Dies steht im Gegensatz zu den Energiewerte zweiter Ordnung der niedrigsten Zustände aus Abbildung 4.2.3, wo die Übereinstimmung mit dem exakten Ergebnis für $n = 7$ höher zu sein scheint als im halbgefüllten Fall.

Eine interessante Schlussfolgerung lässt die Betrachtung der nullten Ordnung zu: Die Basiscluster der Störungsrechnung sind Einzelplätze, deren Energieniveaus nur durch den Korrelationsparameter U separiert werden. Die gute Übereinstimmung der spezifischen Wärmekapazität in nullter Ordnung mit dem zweiten Maximum des exakten Ergebnisses ist daher auf den Ein-



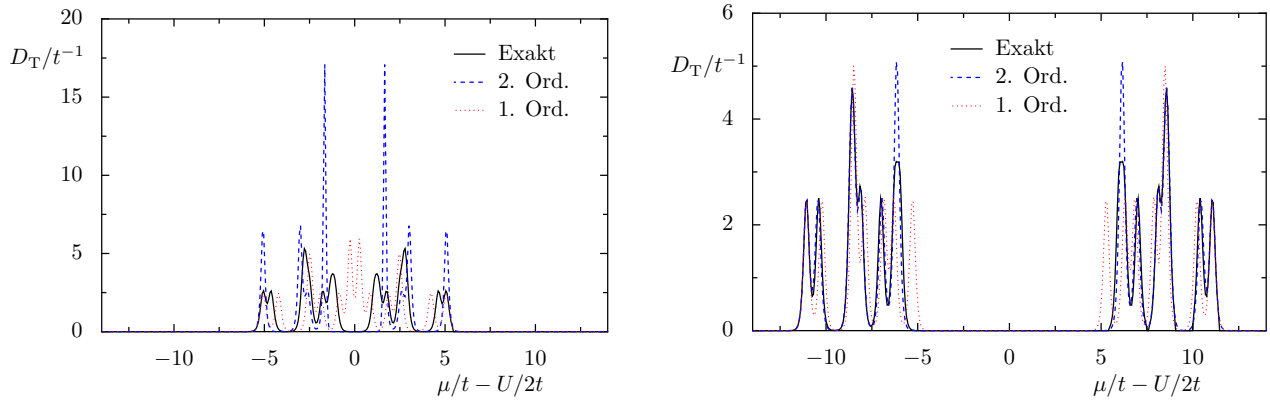
(a) $n = 7$, $U = 6t$ **(b)** $n = 8$, $U = 6t$

Abbildung 4.2.4: Spezifische Wärmekapazität c_V in Abhängigkeit der Temperatur T für zwei verschiedene Besetzungszahlen n bei der Korrelationsstärke $U = 6\,t$. In beiden Bildern ist neben dem exakten Ergebnis aus Abbildung 3.2.8 die Funktion in den drei verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie zu sehen, für die Einzelplätze als Basis verwendet wurden.

fluss der Korrelation zurückzuführen, wie es schon in Unterabschnitt 3.2.3 erwähnt, aber nicht begründet wurde.

Die zweite Größe, die hier in Hinblick auf die Störungsrechnung diskutiert wird, ist die thermodynamische Zustandsdichte aus dem Unterabschnitt 3.3.3. Zwei der dort gezeigten Graphen sind nun mit den zusätzlichen Ergebnissen der Störungsrechnung in Abbildung 4.2.5 zu sehen. Bei der geringen Korrelation $U = 4\,t$ in Bild (a) sind erwartungsgemäß große Abweichungen vom exakten Ergebnis zu finden, da die Reihenentwicklung nur schlecht konvergiert. Betrachtet man den häufig diskutierten Fall der Halbfüllung $\langle n \rangle = 8$, dann liegt die Fermi-Energie in der Mitte des Bildes bei dem chemischen Potential $\mu = {}^{U}/_{2}$. In diesem Fall stimmt die erste Ordnung sehr schlecht mit dem exakten Ergebnis überein, da das Maximum der Zustandsdichte nahe der Fermi-Kante liegt, während an dieser Stelle in zweiter Ordnung eine größere Lücke als im exakten Ergebnis zu sehen ist. Die zweite Ordnung reicht hier noch nicht aus, um die Zustandsdichte angemessen zu approximieren, da sie zusätzlich z. B. die Höhe des Maximums nahe der Lücke um reichlich das Vierfache überschätzt.

Bei der hohen Korrelationsstärke $U = 16\,t$ in Bild (b) sieht die Situation besser aus und auch die erste Ordnung liefert ein Ergebnis, das gut mit dem exakten übereinstimmt. Die Breite der Lücke wird zwar noch etwas unterschätzt, stimmt aber in zweiter Ordnung sehr gut überein. Die Ergebnisse zeigen, dass die Lücke, die für die Erklärung des Mott-Übergang herangezogen wird, nur für hohe Korrelationsparameter durch Störungsrechnung beschrieben werden kann. Es ist nicht zu erwarten, dass das Entstehen dieser Lücke durch Variation von U sinnvoll durch eine Störungsrechnung erklärt werden kann. Die Beschreibung des Mott-Übergangs scheint in dieser Weise nicht möglich.



(a) $U = 4t$ **(b)** $U = 16t$

Abbildung 4.2.5: Thermodynamische Zustandsdichte D_T in Abhängigkeit des chemischen Potentials μ für zwei verschiedene Korrelationsstärken U. Neben den exakten Ergebnissen aus Abbildung 3.3.9 sind die Resultate von zwei verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie zu sehen, für die Einzelplätze als Basis verwendet wurde. Zu beachten ist, dass die beiden Bilder eine unterschiedliche Skalierung aufweisen. Die Fläche unter jeder der gezeigten Kurven ist konstant gleich 16, der maximalen Anzahl an Elektronen im System.

4.3 Zusammenfassung

Das Ergebnis der Untersuchungen in diesem Kapitel ist etwas ambivalent. Zum Einen konnte gezeigt werden, dass für kleine Basiscluster der Weg bis zur zweiten Ordnung für das komplette Spektrum beschreitbar ist, zum Anderen lieferte dies allerdings nicht immer eine Verbesserung der Energiewerte. Positiv ist hingegen das Ergebnis, dass teilweise auch schon bei mittleren Korrelationsstärken von $U = 6\,t$ gute Übereinstimmung erreicht werden kann und die Rechnung somit für einen großen Parameterbereich anwendbar scheint, da sie ebenfalls fast unabhängig von der Anzahl der Elektronen im System ist. Erwartungsgemäß verbessert sich das Resultat für höhere Korrelationswerte, wobei gerade der Übergangsbereich, in dem z. B. der Mott-Übergang stattfindet, nur schlecht beschrieben wird.
Ein vielleicht überraschendes Ergebnis zeigt der Vergleich der verschiedenen Basiscluster, wo der einfachste Fall, der keine einzige Kante im Modell exakt berücksichtigt, das beste Ergebnis liefert. Die hier gezeigten Resultate könnten allerdings irreführend sein, da die genutzte Basis (4.1.2) nicht nach der Punktgruppe zerlegt wurde und die beiden größeren Basiscluster damit nicht die richtige Raumsymmetrie besaßen. Diese Zerlegung ist prinzipiell in der gleichen Art wie im Abschnitt 2.4.2 beschrieben möglich, erfordert allerdings die massive Anwendung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (4.1.5), was eine Durchführung in dieser Arbeit vereitelte.
Für die Behandlung des ausgedehnten Systems in eingangs beschriebener Weise kann abgeleitet werden, dass entweder die richtige Symmetrie zugrunde gelegt werden sollte, oder nachträglich eine Zerlegung der Basis stattfinden muss. Der Würfel hat natürlich die gleiche Punktgruppe wie das kubische Gitter, so dass eine Rechnung in der Art von Abbildung 4.0.1 diesbezüglich erfolgversprechend wäre. Ist die Erfüllung dieser Symmetriebedingung nicht möglich, erscheint es ratsam, bei erster Ordnung Störungsrechnung zu verbleiben, welche für hohe Korrelationsstärken auch gute Übereinstimmung mit dem exakten Spektrum zeigt. Sie ist im Vergleich mit der zweiten Ordnung robuster, da der niedrigste Zustand nie unter dem exakten Grundzustand liegen kann.

5 Ausblick

Das Hubbard-Modell auf dem ausgedehnten einfach kubischen Gitter ist noch immer nicht exakt gelöst. Insbesondere kann bisher nicht sicher beantwortet werden, ob und in welchen Parameterlagen das System Ferromagnetismus zeigt, wann der Metall-Isolator-Übergang stattfindet und ob es einen supraleitenden Bereich gibt. Gerade letztere Phase ist für technische Anwendungen interessant und das Hubbard-Modell ist diesbezüglich in den letzten Jahren in den Fokus gerückt [55]. Für einfach kubische Cluster gibt es zwar erste Resultate [56], aber die endgültige Antwort muss auch hier noch gegeben werden.

Für die Bestimmung des kompletten Phasendiagramms ausgedehnter Systeme wurden in den letzten Jahren vielfältige Methoden entwickelt, die oft die Lösung eines kleinen Basissystems als Kern haben. Maier et al. haben diese Entwicklung 2005 zusammengefasst [57], wobei inzwischen schon weitere Verfahren von z. B. Potthoff et al. [58] hinzugekommen sind. Die vorliegende Arbeit unterstützt diese Entwicklung in drei verschiedenen Aspekten: Als Erstes liefern das betrachtete Clustergasmodell und der Kubus mit periodischen Randbedingungen Anhaltspunkte für das Verhalten des einfach kubische Gitter. Zweitens wurde der isolierte kubische Cluster diskutiert, der als Baustein in der weiteren Beschreibung des dreidimensionalen Hubbard-Modells dienen kann und Drittens wurde eine Störungsrechnung evaluiert, welche Anhaltspunkte für die weitere Methodik geben kann.

Auf der anderen Seite sind durch den Fortschritt der Nanotechnologie Systeme aus einzelnen Atomen technisch herstellbar, so dass deren theoretische Beschreibung wichtig wird. Das Hubbard-Modell macht hier zu viele Abstriche, als dass eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten wäre, aber seine exakte Lösung liefert sicherlich gute Hinweise auf das qualitative Verhalten. Die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse zeigen schon die physikalische Komplexität, mit der bei solchen Quantensystemen zu rechnen ist.

Anhang

A Teilchen-Loch-Symmetrie

In diesem Kapitel wird die Teilchen-Loch-Symmetrie diskutiert, die für das Hubbard-Modell auf zweiteiligen Gittern gilt [10]. Anstatt die längliche Berechnung des Kommutators zwischen R^2 und H anzugeben, wird hier der normale Hamiltonian für die Elektronen in eine äquivalente Darstellung bzgl. der Löcher im vollgefüllten Modell überführt und die nötigen Reskalierungen der Parameter diskutiert. Die Transformation basiert auf Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$d_{i\sigma}^{\dagger} := c_{i\sigma} \qquad \text{und} \qquad d_{i\sigma} := c_{i\sigma}^{\dagger} \tag{A.1}$$

für Löcher im Modell, die dem der Elektronen genau entgegengesetzt sind [59, Kap. 2.3]. Für die zugehörigen Teilchenzahloperatoren m der Löcher folgt

$$m_{i\sigma} := d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} = 1 - n_{i\sigma} \;, \quad m_i := \sum_{\sigma} m_{i\sigma} = 2 - n_i \quad \text{und} \quad m := \sum_{i=1}^{N} m_i = 2N - n \tag{A.2}$$

mit der Vertauschungsrelation (2.1.1), so dass sich deren Bedeutung ebenfalls dreht. Durch

$$S_{z,i}^{\mathrm{h}} := \frac{1}{2}\left(m_{i\uparrow} - m_{i\downarrow}\right) = -S_{z,i} \qquad \text{und} \qquad S_{+,i}^{\mathrm{h}} := d_{i\uparrow}^{\dagger} d_{i\downarrow} = S_{-,i} \tag{A.3}$$

wird der den Löchern zugehörigen lokalen Spin $\mathbf{S}_i^{\mathrm{h}}$ beschrieben. Mit diesen Vorbetrachtungen kann nun der Hamiltonian des kompletten erweiterten Modells

$$H = t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + U \sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu n - h S_z + \frac{W}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} n_i n_j + \frac{J}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \tag{A.4}$$

aus Gleichung (2.3.2) durch die Operatoren bzgl. der Löcher ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} H = {} & t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} d_{j\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} + U \sum_{i=1}^{N} \left(1 - m_{i\uparrow}\right)\left(1 - m_{i\downarrow}\right) - \mu\left(2N - m\right) + h S_z^{\mathrm{h}} \\ & + \frac{W}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} \left(2 - m_i\right)\left(2 - m_j\right) + \frac{J}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} \mathbf{S}_i^{\mathrm{h}} \mathbf{S}_j^{\mathrm{h}} \;. \end{aligned} \tag{A.5}$$

Es gilt $\mathbf{S}_i^{\mathrm{h}}\mathbf{S}_j^{\mathrm{h}} = \mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ und durch Umordnung folgt

$$\begin{aligned} H = &-t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + U \sum_{i=1}^{N} m_{i\uparrow} m_{i\downarrow} + \mu m + h S_z^{\mathrm{h}} + \frac{W}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} m_i m_j + \frac{J}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \\ &+ N\left(U + 2WK - 2\mu\right) - m\left(U + 2WK\right) \ . \end{aligned} \tag{A.6}$$

mit der Koordinationszahl $K := \frac{1}{N}\sum_{(i,j)\in\Lambda} 1$, die die Anzahl der nächsten Nachbarn angibt. Die obere Zeile des letzten Ausdrucks hat schon starke Ähnlichkeit mit dem originalen Hamiltonian, wobei die Parameter t, μ und h entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Die Transformation

$$c_{i\sigma}^{\dagger} \to -c_{i\sigma}^{\dagger} \qquad \text{und} \qquad c_{i\sigma} \to -c_{i\sigma} \qquad \text{falls} \quad i \in A \tag{A.7}$$

für die Eckpunkte des Untergitters A, falls der Graph zweiteilig ist, dreht das Vorzeichen von t und belässt alle restlichen Terme [11]. Diese Transformation ist besonders hervorzuheben, da t als Energieeinheit gewählt wurde und somit die einfach Ersetzung $t \to t^{\mathrm{h}} := -t$ zu einer Inversion des Spektrums und einem anderen Grundzustand führen würde. Sie ist außerdem eng an die Vorzeichenbedingung für den Pseudospin (2.4.1) gekoppelt und zeigt hier, warum diese R^2-Symmetrie nur auf zweiteiligen Gittern gilt.
Für die restlichen Parameter lassen sich Bedingungen und Transformationen finden, so dass (A.6) formgleich mit (A.4) wird: Das Magnetfeld $h^{\mathrm{h}} := -h$ muss mit gedrehtem Vorzeichen definiert werden und die komplette zweite Zeile von (A.6) muss sich auf eine nur von äußeren Parametern abhängige Konstante C^{h} reduzieren lassen, die dann lediglich das Spektrum verschiebt. Die zweite Klammer muss zum Verschwinden gebracht werden, was durch Einführen eines geeigneten chemischen Potentials $\mu^{\mathrm{h}} := U + 2WK - \mu$ gelingt, während der erste Summand die additive Konstante $C^{\mathrm{h}} = N\left(U + 2WK - 2\mu\right)$ bildet. Zusammengefasst ergibt sich

$$H = t \sum_{(i,j)\in\Lambda} \sum_{\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + U \sum_{i=1}^{N} m_{i\uparrow} m_{i\downarrow} - \mu^{\mathrm{h}} m - h^{\mathrm{h}} S_z^{\mathrm{h}} + \frac{W}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} m_i m_j + \frac{J}{2} \sum_{(i,j)\in\Lambda} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + C^{\mathrm{h}}$$

und damit ein formgleicher Ausdruck zu (A.4). Die Auswirkung der Transformation für μ^{h} ist z. B. direkt an der thermodynamischen Zustandsdichte in Abbildung 3.3.9 zu sehen, wo die μ-Achse um $U/2$ verschoben werden muss, um eine Symmetrie zu $\mu = 0\,t$ zu erreichen.
Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch im Fall $W/t \neq 0$, wo R^2 nicht mit dem Hamiltonian vertauscht, eine Abbildung der Energieniveaus für $n > 8$ auf den weniger als halbgefüllten Fall existiert. Dies korrespondiert mit einer Symmetrie, die sich auch in einem Operator manifestieren muss. Für $W/t = 0$ ist dies genau der R^2-Operator, wobei die allgemeingültige Form in dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte. Es ist gut möglich, dass die zugehörige Matrix schwieriger zu diagonalisieren ist als die Hamiltonmatrix, so dass diese Symmetrie nicht für die Reduktion nach dem Schema aus Abschnitt 2.4.1 ausgenutzt werden kann.

B Raumsymmetrie

In diesem Kapitel wird die Gruppentheorie abgerissen, mit deren Hilfe Symmetrien in einem physikalischen Modell elegant ausgenutzt werden können. In dieser Arbeit wird davon beim Beschreiben der Raumsymmetrie Gebrauch gemacht. Das mathematische Gebiet ist gut entwickelt und entsprechend umfangreich, so dass hier nur ein sehr kurzer Einstieg gegeben wird. Die Notation lehnt sich an Cornwell an, in dessen Buch auch ausführlichere Herleitungen und Beweise zu finden sind [30].

B.1 Einführung in die Gruppentheorie

Eine endliche Gruppe $\mathcal{G}$ der Ordnung g ist eine Menge $\{ a_1, a_2, \ldots, a_g \}$, für die eine binäre Relation $\circ : \mathcal{G} \times \mathcal{G} \mapsto \mathcal{G}$ definiert ist, so dass die folgenden Axiome erfüllt sind:

G1 (Assoziativität): $\forall\, a, b, c \in \mathcal{G} : (a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c)$

G2 (Einselement): $\exists\, e \in \mathcal{G}\ \forall\, a \in \mathcal{G} : e \circ a = a \circ e = a$

G3 (inverses Element): $\forall\, a \in \mathcal{G}\ \exists\, a^{-1} \in \mathcal{G} : a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e$

Im Folgenden wird die Relation verkürzt geschrieben: $ab := a \circ b$. Eine Gruppe ist folglich recht abstrakt und die nun folgenden Resultate lassen sich auf vielfältige Räume, aus denen die Gruppenelemente entnommen werden, anwenden. Alle Elemente werden bzgl. der Äquivalenzrelation $a \sim b \Leftrightarrow \exists c \in \mathcal{G} : a = cbc^{-1}$ in *Klassen* $\mathcal{C}$ eingeteilt. Das Einselement bildet eine Klasse für sich, welche mit $\mathcal{C}_1$ identifiziert wird.
Für jede Gruppe lassen sich Abbildungen $\Gamma : \mathcal{G} \mapsto V = \mathbb{C}^{d \times d}$ von den Gruppenelementen auf d-dimensionale, invertierbare Matrizen finden, so dass gilt: $\forall\, a, b \in \mathcal{G} : \Gamma(ab) = \Gamma(a)\Gamma(b)$. Eine so zugeordnete Menge $\Gamma(\mathcal{G})$ von Matrizen heißt *Repräsentation* oder Darstellung der Gruppe. Es gibt n_{irred} nicht äquivalente, irreduzible Repräsentationen. In diesem Kontext sind Repräsentationen äquivalent, wenn sie durch eine Ähnlichkeitstransformation ineinander überführt werden können: $\Gamma'(\mathcal{G}) \sim \Gamma(\mathcal{G}) \Leftrightarrow \exists S \in V : \forall a \in \mathcal{G} : \Gamma'(a) = S^{-1}\Gamma(a)S$. Weiterhin heißen Repräsentationen irreduzibel, wenn der Nullraum $0 \in V$ und V selbst die beiden einzigen Unterräume von V sind, die unter den Gruppenoperationen invariant sind, d. h. eine Repräsentation ist genau dann reduzibel, wenn sie sich als direktes Produkt aus zwei Repräsentationen niedrigerer

Dimension aufbauen lässt. Durch ein Theorem von MASCHKE wird gesichert, dass im Fall endlicher Gruppen jede Äquivalenzklasse von Repräsentationen eine unitäre Darstellung beinhaltet, so dass im Folgenden nur diese betrachtet werden. Interessanterweise muss die Anzahl n_{irred} der irreduziblen Repräsentationen mit der Anzahl der Klassen übereinstimmen.
Desweiteren definiert man den *Charakter*

$$\chi(\Gamma^p, a) = \operatorname{Tr} \Gamma^p(a) = \sum_{j=1}^{d_p} \big(\Gamma^p(a)\big)_{jj} \qquad \text{mit} \qquad a \in \mathcal{G}\ ,\ p = 1, \ldots, n_{\text{irred}}\ , \tag{B.1.1}$$

für jede Repräsentation Γ^p und jedes Gruppenelement a, wobei d_p die Dimension der Matrixrepräsentation Γ^p ist. Auf Grund oben eingeführter Äquivalenzrelation haben alle Elemente einer Klasse den gleichen Charakter, so dass sich die *Charaktertafel* als zweidimensionales Schema aufstellen lässt, bei dem die Charaktere gegen die Klassen und irreduziblen Repräsentationen aufgetragen werden. Eine Repräsentation des Einselements ist natürlich die Einheitsmatrix, deren Spur genau die Dimension des zugrundliegenden Raumes liefert. Daraus folgt, dass aus der ersten Spalte der Charaktertafel die Dimensionen der irreduziblen Repräsentationen entnommen werden können, da die Klasse $\mathcal{C}_1$ nur das Einselement enthält.
Die hier eingeführten Konzepte können teilweise an der Charaktertabelle B.1.1 für die Gruppe $\mathrm{O_h}$ nachvollzogen werden, welche die Raumsymmetrien des Kubus beschreiben. Die Gruppe besitzt 10 Klassen mit insgesamt 48 Elementen.

		$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$	$\mathcal{C}_7$	$\mathcal{C}_8$	$\mathcal{C}_9$	$\mathcal{C}_{10}$
Γ^1	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ^2	A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ^3	E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
Γ^4	T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
Γ^5	T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
Γ^6	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ^7	A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ^8	E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
Γ^9	T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
Γ^{10}	T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Tabelle B.1.1: Charaktertafel der Gruppe $\mathrm{O_h}$ [30]. Die verschiedenen Klassen $\mathcal{C}$ sind als Spalten und die irreduziblen Repräsentationen Γ als Zeilen aufgetragen. Die ersten beiden Spalten enthalten äquivalente Bezeichnungen der Repräsentationen. Die Charaktere der Klasse $\mathcal{C}_1$ sind hervorgehoben, da sie der Dimension der zugehörigen Repräsentation und somit der Vielfachheit der räumlichen Entartung der Zustände entsprechen.

Mit den eingeführten Konzepten lässt sich als zentrales Resultat der *große Orthogonalitätssatz*

$$\frac{1}{g}\sum_{a\in\mathcal{G}}\Gamma^p(a)^*_{jk}\Gamma^q(a)_{st} = \frac{1}{d_p}\delta_{qp}\delta_{js}\delta_{kt} \tag{B.1.2}$$

ableiten, wobei $\Gamma^p(a)_{jk}$ die (j,k)-te Komponente der irreduziblen Matrixrepräsentation p für das Gruppenelement a und d_p die Dimensionalität eben dieser Matrix ist.

B.2 Symmetrieanalyse skalarer Felder

In diesem Abschnitt soll als einfaches Beispiel ein skalares Feld $f : D \subset \mathbb{C}^N \mapsto \mathbb{C}$ über einem Vektorraum untersucht werden. Es existiere außerdem eine Menge von linearen Transformationen $T_i : D \mapsto D$, die das Feld invariant lassen: $\forall z \in \mathbb{C} : f^{-1}(\{\, z \,\}) = T_i f^{-1}(\{\, z \,\})$, wobei $f^{-1}(\{\, z \,\})$ das Urbild von z bezeichnet. Die Hintereinanderausführung mehrerer solcher Transformationen lässt das Feld wiederum invariant, so dass alle T_i eine Gruppe bilden, in der die Identität $I(\mathbf{r}) = \mathbf{r}$ das Einselement ist.

Durch Wahl einer Basis in D ergibt sich eine natürliche Repräsentation der Gruppe direkt aus den g Dreh-, Spiegel- und Inversionsmatrizen, welche die linearen Transformationen T_i des Raumes beschreiben. Sie entstammen dem $\mathbb{C}^{N\times N}$ und sind i. A. reduzibel, d. h. sie lassen sich in direkte Produkte aus irreduziblen Repräsentationen niedrigerer Dimension zerlegen. Jeder dieser irreduziblen Repräsentationen kann ein linearer Unterraum zugeordnet werden, so dass der Produktraum wiederum D ergibt. Für diese linearen Unterräume legt man Basisvektoren $\mathbf{e}^p_{i,\mu}$ fest, wobei $i = 1, \ldots, d_p$ die Vektoren der irreduzible Repräsentation Γ^p durchnummeriert. Im Allgemeinen kann es mehrere Unterräume von D geben, die sich nach der gleichen irreduziblen Repräsentation Γ^p transformieren, was hier durch den zusätzlichen Index μ angedeutet wird. Für die Wirkung der Transformation T folgt dann

$$T(a)\mathbf{e}^p_{i,\mu} = \sum_j \Gamma^p(a)_{ji}\mathbf{e}^p_{j,\mu}\ . \tag{B.2.1}$$

Weiterhin sind die so eingeführten Basisvektoren orthonormal: $(\mathbf{e}^p_{i,\mu}, \mathbf{e}^q_{j,\nu}) = \delta_{pq}\delta_{ij}\delta_{\mu\nu}$, wobei $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ in diesem Kapitel ein Skalarprodukt bezeichnet. Der Orthogonalitätssatz (B.1.2) lässt sich nun nutzen, um Gruppenprojektoren

$$\mathcal{P}^p_m = \frac{d_p}{g}\sum_{a\in\mathcal{G}}\Gamma^p(a)^*_{mm}T(a) \tag{B.2.2}$$

bzgl. der m-ten Zeile der p-ten irreduziblen Repräsentation einzuführen, welche folgende grundlegende Projektoreigenschaften besitzen:

1. Hermitizität: $\forall \mathbf{r}, \mathbf{s} \in D : \left(\mathcal{P}^p_m \mathbf{r}, \mathbf{s}\right) = \left(\mathbf{r}, \mathcal{P}^p_m \mathbf{s}\right)$
2. Idempotenz: $\left(\mathcal{P}^p_m\right)^2 = \mathcal{P}^p_m$
3. Orthogonalität: $\mathcal{P}^p_m \mathcal{P}^q_n = \delta_{pq}\delta_{mn}\mathcal{P}^p_m$, wenn aus $p = q$ $(p \neq q)$ folgt, dass die Repräsentationen (nicht) äquivalent sind.
4. Vollständigkeit: $\sum_{p,m} \mathcal{P}^p_m = \mathbb{1}_D$

Mit Hilfe der eingeführten Basis lässt sich die Wirkung der Projektoren

$$\mathcal{P}^p_m \mathbf{e}^q_{i,\mu} = \frac{d_p}{g} \sum_{a,j} \Gamma^p(a)^*_{mm} \Gamma^q(a)_{ji} \mathbf{e}^q_{j,\mu} = \sum_{a,j} \delta_{pq}\delta_{mj}\delta_{mi}\mathbf{e}^q_{j,\mu} = \delta_{pq}\delta_{mi}\mathbf{e}^p_{m,\mu} \tag{B.2.3}$$

darstellen, d. h. $\mathcal{P}^p_m$ liefert eine Projektion von D auf den Unterraum $\mathcal{S}^p_m = \operatorname{span} \mathbf{e}^p_{m,\mu}$. Die eingeführten Basisvektoren $\mathbf{e}^p_{i,\mu}$ bilden natürlich eine vollständige Basis, so dass sich jeder beliebige Vektor $\mathbf{r} \in D$ darin entwickeln lässt: $\mathbf{r} = \sum_{q,i,\mu} c(q,i,\mu)\mathbf{e}^q_{i,\mu}$. Die Anwendung der Projektoren

$$\mathcal{P}^p_m \mathbf{r} = \sum_{\mu} c(p,m,\mu)\mathbf{e}^p_{m,\mu} \ , \tag{B.2.4}$$

liefert also die Projektion von $\mathbf{r}$ auf den Unterraum $\mathcal{S}^p_m$.

B.3 Anwendung auf die Schrödingergleichung

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts bleiben auch erhalten, wenn man Funktionen $\psi(\mathbf{r})$ im Hilbertraum L^2 anstatt Vektoren im $\mathbb{C}^N$ betrachtet. In diesem Abschnitt soll das allgemeine Problem der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ auf diesem Raum betrachtet werden. Hierbei soll der Hamiltonoperator H Symmetrien $T(a)$ im Sinne des vorherigen Abschnitts aufweisen:

$$\forall \psi(\mathbf{r}) \in L^2 : H\psi(\mathbf{r}) = HT(a)\psi(\mathbf{r}) \ . \tag{B.3.1}$$

Die unbekannte Lösung kann allgemein in Basisfunktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ des L^2 entwickelt werden, woraus das übliche Eigenwertproblem

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}) \qquad \Rightarrow \qquad \det\big((\phi_j(\mathbf{r}), H\phi_i(\mathbf{r})) - E\mathbb{1}\big) \stackrel{!}{=} 0 \tag{B.3.2}$$

folgt. Es erweist sich als günstig Basisfunktionen $\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r})$ zu wählen, die sich genau wie die irreduziblen Repräsentationen Γ^p der zugrundliegenden Gruppe transformieren. Diese Basisvektoren müssen also genau die Unterräume $\mathcal{S}^p_m$ aufspannen und lassen sich, wie im vorherigen

Abschnitt gezeigt, mittels der Projektoren erzeugen. Aus (B.2.3) folgt die wichtige Orthogonalitätsrelation

$$\left(\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r}), \phi^q_{n,\nu}(\mathbf{r})\right) = \delta_{pq}\delta_{nm}\left(\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r}), \phi^p_{m,\nu}(\mathbf{r})\right) \ . \tag{B.3.3}$$

Weiterhin lässt sich mit dem Wigner–Eckart-Theorem zeigen, dass außerdem gilt

$$\left(\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r}), H\phi^q_{n,\nu}(\mathbf{r})\right) = \delta_{pq}\delta_{nm}\left(\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r}), H\phi^p_{m,\nu}(\mathbf{r})\right) \tag{B.3.4}$$

und somit (B.3.2) in Blöcke zerfällt:

$$\prod_p \prod_{m=1}^{d_p} \det\left(D^p_m - E\mathbb{1}\right) \stackrel{!}{=} 0 \qquad \text{mit} \qquad \left(D^p_m\right)_{\mu\nu} := \left(\phi^p_{m,\mu}(\mathbf{r}), H\phi^p_{m,\nu}(\mathbf{r})\right) \tag{B.3.5}$$

und nunmehr nur das Eigenwertproblem der kleineren Matrizen D^p_m gelöst werden muss. Aus der Äquivalenz der Matrixdarstellungen zu einer gegeben irreduziblen Repräsentation Γ^p_m für verschiedenen m folgt sofort eine inhärente Entartung, d. h. das die Entartung jedes Eigenwertes der Blockmatrizen D^p_m im gesamten Spektrum ein Vielfaches von d_p sein muss. Es reicht daher aus die irreduzible Repräsentation Γ^p anzugeben, um die räumliche Struktur eines Unterraumes zu klassifizieren. Im Hauptteil dieser Arbeit werden die irreduziblen Repräsentation mit Γ_p gelistet, um die Lesbarkeit zu erhöhen. Die zugehörige Entartung d_p kann aus der Charaktertabelle entnommen werden.

B.4 Anwendung im Hubbard-Modell

Der vorhergehende Abschnitt lässt sich nicht direkt auf das in dieser Arbeit betrachtete Problem übertragen, da anstatt eines Hamiltonoperators im reinen Ortsraum das Hubbard-Modell auch einen Spinanteil besitzt und darüber hinaus in zweiter Quantisierung dargestellt wird. In Abschnitt 2.4 wird erläutert, wie die Spinsymmetrien mittels vertauschender Operatoren und danach die räumliche Symmetrie durch die oben definierten Projektoren ausgenutzt werden kann. Letztere ist dabei durch den die Geometrie beschreibenden Graph definiert, über den die Symmetrieoperatoren $T(a)$ ausgedrückt werden können, wenn es gelingt die Transposition zweier Plätze in zweiter Quantisierung darzustellen. Diese Aufgabe übernimmt der *Fermion-Vertauschungsoperator*

$$J_{ij} = J_{ij\uparrow}J_{ij\downarrow} \qquad \text{mit} \qquad J_{ij\sigma} = \mathbb{1} - n_{i\sigma} - n_{j\sigma} + c^\dagger_{i\sigma}c_{j\sigma} + c^\dagger_{j\sigma}c_{i\sigma} \ , \tag{B.4.1}$$

der anschaulich Elektronen der verschiedenen Spineinstellungen σ, die evtl. auf den Plätzen i und j vorhanden sind, vertauscht [23].

Seine Wirkung kann anhand der rechten Darstellung in (B.4.1) verstanden werden, die nur eine Spineinstellung betrifft: Sind beide Plätze i und j unbesetzt, darf die Vertauschung nichts ändern, d. h. $J_{ij\sigma}$ ist der Einsoperator, da die vier rechten Summanden verschwinden. Interessanter ist der Fall, dass beide Plätze ein Elektron besitzen: Dann fordert das Pauli-Prinzip, dass die Wellenfunktion antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung ist, d. h. ihr Vorzeichen muss sich ändern. Dies wird durch die Kombination der ersten drei Summanden sichergestellt, da beide Teilchenzahloperatoren eine Eins liefern und somit in diesem Fall $J_{ij\sigma} = -\mathbb{1}$ folgt, während die Erzeugungsoperatoren der letzten beiden Summanden Null liefern.
Es bleibt der Fall zu betrachten, dass nur ein Platz besetzt ist: Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sei $n_{i\sigma} = 1$ und $n_{j\sigma} = 0$, dann ergeben die ersten drei Summanden den Nulloperator. Der vierten Term verschwindet ebenfalls, da der Vernichter eine Null liefert. Die Wirkung des Fermion-Vertauschungsoperators beruht also auf dem letzten Summanden, der analog zum Hüpfterm H_t im Hubbard-Modell das Springen des Elektrons mit Spin σ von Platz i zu j und damit die gewünschte Vertauschung beschreibt. Das Pauliprinzip wird dabei inhärent durch die Erzeuger und Vernichter beachtet.

C Störungstheorie mit Entartung

In diesem Kapitel wird die klassische Schrödinger-Störungstheorie für entartete Systeme bis zur zweiten Ordnung abgeleitet, die in Kapitel 4 für die Analyse des Kubus aufgebaut aus kleineren Clustern genutzt wird.

C.1 Ansatz

Die Notation orientiert sich an NOLTING [60, Kap. 7.2] und wurde etwas erweitert, um den möglichen Entartungen in jeder Ordnung Rechnung zu tragen. Die Methode beruht auf einer Zerlegung des Gesamthamiltonians

$$H = H^{(0)} + \lambda V \qquad \text{mit} \qquad H^{(0)} \left|n^{(0)}, \alpha\right\rangle = E_n^{(0)} \left|n^{(0)}, \alpha\right\rangle \ , \tag{C.1.1}$$

in zwei Anteile, wobei $H^{(0)}$ das gelöste Problem und V einen zusätzlichen Störterm bezeichnet. Der Vorfaktor λ wird für die Entwicklung eingeführt und im Endergebnis wieder Eins gesetzt. Der Index α nummeriert die g_n entarteten Eigenzustände zum Energiewert $E_n^{(0)}$ durch. Die ungestörten Eigenfunktionen $|n^{(0)}, \alpha\rangle$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem im Hilbertraum zu $H^{(0)}$ und V. Die Lösung des vollen Problems ist formal über die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H \left|n, \alpha\right\rangle = E_{n,\alpha} \left|n, \alpha\right\rangle \tag{C.1.2}$$

bestimmt, wobei die Diagonalisierung i. A. nicht einfach durchführbar ist, so dass die Lösung in einer Reihe angesetzt wird:

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)} \qquad \text{und} \qquad \left|n, \alpha\right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left|n^{(k)}, \alpha\right\rangle \ , \tag{C.1.3}$$

wobei α die Zustände zu gleicher Energie nullter Ordnung eindeutig charakterisieren soll. Einsetzen in (C.1.2) und Koeffizientenvergleich für λ^p führt zur störungstheoretischen Grundformel

$$V \left|n^{(p-1)}, \alpha\right\rangle + H^{(0)} \left|n^{(p)}, \alpha\right\rangle = \sum_{j=0}^{p} E_{n,\alpha}^{(j)} \left|n^{(p-j)}, \alpha\right\rangle \ . \tag{C.1.4}$$

Bei diesen Definitionen sind die Normierungen

$$\left\langle n^{(0)}, \alpha \,\middle|\, n, \alpha \right\rangle \stackrel{!}{=} 1 \qquad \text{und} \qquad \left\langle n^{(0)}, \alpha \,\middle|\, n^{(k)}, \alpha \right\rangle = \delta_{0k} \tag{C.1.5}$$

zu beachten. Die erste erfolgt aus Zweckmäßigkeit, da die exakten Eigenzustände durch die Schrödingergleichung (C.1.2) nur bis auf einen Faktor festgelegt sind, während die zweite durch Einsetzen von (C.1.3) und der Unabhängigkeit von λ folgt.

C.2 Energiekorrekturen erster Ordnung

Das Ziel dieses Abschnitts ist es, alle Energieterme aus (C.1.3) bis maximal erster Ordnung in λ zu bestimmen. Im ersten Schritt wird von links der Vektor $\langle n^{(0)}, \beta|$ an (C.1.4) für $p = 1$ multipliziert:

$$\left\langle n^{(0)}, \beta \,\middle|\, V \,\middle|\, n^{(0)}, \alpha \right\rangle = E^{(1)}_{n,\alpha} \delta_{\alpha\beta} \qquad \text{mit} \qquad \alpha, \beta = 1, \ldots, g_n \tag{C.2.1}$$

Wenn man diese Gleichung als Matrixgleichung bzgl. des Unterraumes zum Energiewert $E^{(0)}_n$ betrachtet, steht auf der rechten Seite eine Diagonalmatrix, welche die Energiekorrekturen beinhaltet. Auf der linken Seite steht jedoch die Matrixdarstellung des Störterms, welcher natürlich nicht zwangsläufig diagonal sein muss. Hieraus folgt sofort, dass das Basissystem im Unterraum so gewählt werden muss, dass V diagonal wird, d. h. die Energiekorrekturen $E^{(1)}_{n,\alpha}$ sind die Eigenwerte der Störmatrix.
Diese Resultat kann betätigt werden, wenn man den g_n-dimensionalen Unterraum zum Energiewert $E^{(0)}_n$ betrachtet. Dann ist *eine* Basis durch (C.1.1) vorgegeben. Diese Basis ist willkürlich festgesetzt. Um die *richtigen* Basiszustände zu finden, betrachtet man alle Basissysteme

$$\left| n^{(0)}, \gamma \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_{\alpha,\gamma} \left| n^{(0)}, \alpha \right\rangle \tag{C.2.2}$$

des Unterraumes, welche durch Rotation hervorgehen, wobei die $c_{\alpha,\gamma}$ geeignete Entwicklungskoeffizienten darstellen, die im Folgenden zu bestimmen sein werden. Der Ausdruck wird in die Grundformel (C.1.4) für $p = 1$ eingesetzt:

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha,\gamma} \left(V - E^{(1)}_{n,\gamma} \right) \left| n^{(0)}, \alpha \right\rangle + \left(H^{(0)} - E^{(0)}_n \right) \left| n^{(1)}, \gamma \right\rangle = 0 \,, \tag{C.2.3}$$

woraus durch Multiplikation mit $\langle n^{(0)}, \beta|$ von links der zweite Summand auf Grund der Entartung verschwindet und somit folgt:

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha,\gamma} \left(V^{\beta,\alpha}_n - E^{(1)}_{n,\gamma} \delta_{\beta\alpha} \right) = 0 \qquad \text{mit} \qquad V^{\beta,\alpha}_n := \left\langle n^{(0)}, \beta \right| V \left| n^{(0)}, \alpha \right\rangle \,. \tag{C.2.4}$$

Dieses Gleichungssystem für $c_{\alpha,\gamma}$ hat nur nicht-triviale Lösungen, wenn die Determinante der Klammer verschwindet, sprich die gesuchten Energiewerte $E^{(1)}_{n,\gamma}$ sind durch Diagonalisierung der Säkularmatrix $V_n^{\beta,\alpha}$ berechenbar. Sie bilden eine Korrektur zur nullten Ordnung $E^{(0)}_n$ und können wiederum entartet sein, so dass sich die Schreibweise $E^{(1)}_{nm}$ anbietet, wobei m die Energiequantenzahl erster Ordnung ist. Analog werden die zugehörigen Zustände mit $|nm^{(0)},\nu\rangle$ bezeichnet, wobei ν die evtl. verbliebene Entartung durchnummiert:

$$\left|nm^{(0)},\nu\right\rangle := \left|n^{(0)},\gamma\right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_{\alpha,\gamma}\left|n^{(0)},\alpha\right\rangle \quad \text{mit} \quad V\left|nm^{(0)},\nu\right\rangle = E^{(1)}_{nm}\left|nm^{(0)},\nu\right\rangle \ . \tag{C.2.5}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\alpha,\gamma}$ ergeben sich aus den Eigenfunktionen, also den Lösungen des Gleichungssystems (C.2.4) für die verschiedenen Energiekorrekturen $E^{(1)}_{nm}$. Insbesondere muss nach dieser Basistransformation Orthogonalität und Vollständigkeit

$$\left\langle nm^{(0)},\alpha\,\middle|\,n'm'^{(0)},\beta\right\rangle = \delta_{nn'}\delta_{mm'}\delta_{\alpha\beta} \qquad \text{und} \qquad \sum_{n,m,\alpha}\left|nm^{(0)},\alpha\right\rangle\left\langle nm^{(0)},\alpha\right| = \mathbb{1} \tag{C.2.6}$$

gelten. Der ursprüngliche Ansatz (C.1.3) für die Zustände lautet in der neuen Basis

$$|nm,\alpha\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|nm^{(k)},\alpha\right\rangle \tag{C.2.7}$$

und wird fortan verwendet. Hierbei drückt sich die sukzessive Aufhebung der Entartung durch die beiden Indizes n und m sowohl in den Energiekorrekturen, als auch in den Eigenfunktionen aus.

C.3 Eigenzustände in erster Ordnung

Auf Grund der ggf. nicht vollständig aufgehobenen Entartung, sind die Eigenfunktionen noch nicht vollständig bestimmt und der folgende Abschnitt dient vielmehr der Vorbereitung für höhere Energiekorrekturen. Da $E^{(0)}_n - H^{(0)}$ nach (C.1.1) singulär ist, lässt sich kein Inverses für den gesamten Hilbertraum angeben, welches nötig wäre um aus (C.2.3) direkt die Eigenfunktionen zu bestimmen. Um dieses Problem zu umgehen, entfernt man mit dem Projektor

$$\phi_n = \mathbb{1} - \sum_{l,\beta}\left|nl^{(0)},\beta\right\rangle\left\langle nl^{(0)},\beta\right| \tag{C.3.1}$$

den Kern und geht zum *Pseudoinversen*

$$\mathcal{P}_n = \frac{\phi_n}{E^{(0)}_n - H^{(0)}} = \sum_{j\neq n}\sum_{l,\beta}\frac{\left|jl^{(0)},\beta\right\rangle\left\langle jl^{(0)},\beta\right|}{E^{(0)}_n - E^{(0)}_j} \tag{C.3.2}$$

über. Anwendung dieses Operators auf die Schrödingergleichung

$$\left(E_n^{(0)} - H^{(0)}\right)|nm,\alpha\rangle = \left(\lambda V - E_{nm,\alpha} + E_n^{(0)}\right)|nm,\alpha\rangle \tag{C.3.3}$$

liefert

$$|nm,\alpha\rangle - \sum_{l,\beta} \left|nl^{(0)},\beta\right\rangle \left\langle nl^{(0)},\beta \,\middle|\, nm,\alpha\right\rangle = \mathcal{P}_n\left(\lambda V - E_{nm,\alpha} + E_n^{(0)}\right)|nm,\alpha\rangle \ . \tag{C.3.4}$$

Dieser Ausdruck wird in erster Ordnung in λ entwickelt:

$$\begin{aligned}\left|nm^{(0)},\alpha\right\rangle + \lambda\left|nm^{(1)},\alpha\right\rangle = \sum_{l,\beta}\left|nl^{(0)},\beta\right\rangle\left\{\left\langle nl^{(0)},\beta \,\middle|\, nm^{(0)},\alpha\right\rangle + \lambda\left\langle nl^{(0)},\beta \,\middle|\, nm^{(1)},\alpha\right\rangle\right\} \\ + \lambda\mathcal{P}_n\left(V - E^{(1)}_{nm,\alpha}\right)\left|nm^{(0)},\alpha\right\rangle \ .\end{aligned}$$

Die Formel vereinfacht sich, da $\mathcal{P}_n|nm^{(0)},\alpha\rangle$ durch (C.3.2) verschwindet und mit (C.2.2) gilt: $|nm^{(0)},\alpha\rangle = \sum_{l,\beta}|nl^{(0)},\beta\rangle\langle nl^{(0)},\beta|nm^{(0)},\alpha\rangle$. Es folgt als Bestimmungsgleichung

$$\left|nm^{(1)},\alpha\right\rangle = \sum_{l,\beta}\left|nl^{(0)},\beta\right\rangle\left\langle nl^{(0)},\beta \,\middle|\, nm^{(1)},\alpha\right\rangle + \mathcal{P}_n V\left|nm^{(0)},\alpha\right\rangle \ , \tag{C.3.5}$$

wobei das Skalarprodukt in der Summe wiederum unbekannte ist und die Eigenfunktionen in den entarteten Unterräumen nm nicht entgültig bestimmt werden können.

C.4 Energiekorrekturen zweiter Ordnung

Die nächste Ordnung ergibt sich unter Ausnutzung des Zwischenergebnisses (C.3.5), wenn die Schrödingergleichung (C.3.3) von links mit $\langle nm^{(0)},\alpha|$ multipliziert wird:

$$\lambda\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, nl,\beta\right\rangle = \left(E_{nm,\beta} - E_n^{(0)}\right)\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, nl,\beta\right\rangle \ . \tag{C.4.1}$$

Diese Gleichung wird bis zur zweiten Ordnung entwickelt, wobei für den Zustand $|nl,\beta\rangle$ der Ansatz (C.2.7) verwendet wird:

$$\begin{aligned}&\lambda\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, nl^{(0)},\beta\right\rangle + \lambda^2\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, nl^{(1)},\beta\right\rangle \\ &\quad = \lambda E^{(1)}_{nm}\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, nl^{(0)},\beta\right\rangle + \lambda^2 E^{(1)}_{nm}\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, nl^{(1)},\beta\right\rangle + \lambda^2 E^{(2)}_{nm,\beta}\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, nl^{(0)},\beta\right\rangle \ .\end{aligned}$$

Im ersten Term kann (C.2.5) ausgenutzt werden:

$$\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, nl^{(1)},\beta\right\rangle = E^{(1)}_{nm}\left\langle nm^{(0)},\alpha \,\middle|\, nl^{(1)},\beta\right\rangle + E^{(2)}_{nm,\beta}\delta_{ml}\delta_{\alpha\beta} \ , \tag{C.4.2}$$

und durch Einsetzen der Korrekturen der Eigenfunktionen (C.3.5) auf der linken Seite folgt:

$$\sum_{r,\gamma} \left\langle nm^{(0)}, \alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, nr^{(0)}, \gamma \right\rangle \left\langle nr^{(0)}, \gamma \,\middle|\, nl^{(1)}, \beta \right\rangle + \left\langle nm^{(0)}, \alpha \,\middle|\, V\mathcal{P}_n V \,\middle|\, nl^{(0)}, \beta \right\rangle = E^{(1)}_{nm} \left\langle nm^{(0)}\alpha \,\middle|\, nl^{(1)}, \beta \right\rangle + E^{(2)}_{nm,\beta}\delta_{ml}\delta_{\alpha\beta} \; . \tag{C.4.3}$$

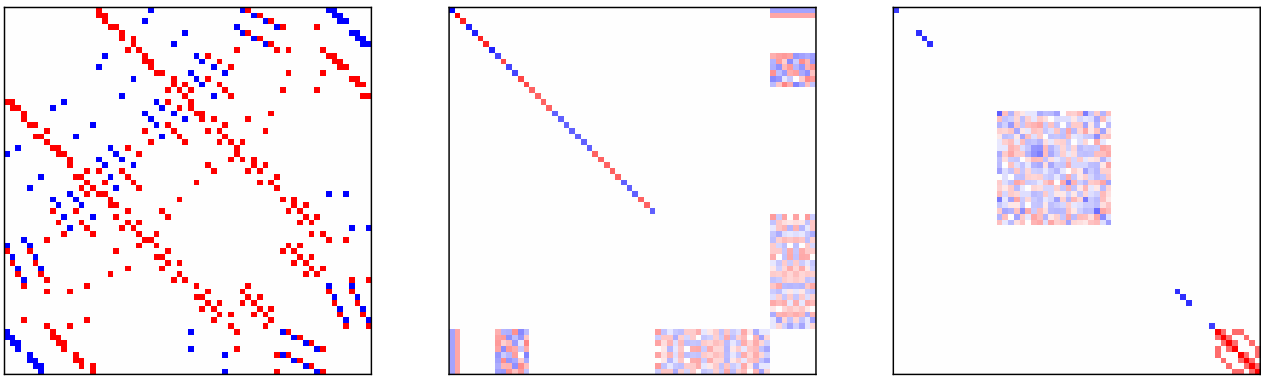
Mit der Orthogonalitätsrelation (C.2.6) vereinfacht sich diese Zeile zu

$$\left\langle nm^{(0)}, \alpha \,\middle|\, V\mathcal{P}_n V \,\middle|\, nm^{(0)}, \beta \right\rangle = E^{(2)}_{nm,\alpha}\delta_{\alpha\beta} \; . \tag{C.4.4}$$

Ähnlich wie im Fall der ersten Ordnung in (C.2.1) muss also die Matrixdarstellung von $V\mathcal{P}_n V$ im Unterraum nm diagonalisiert werden, um die Energiekorrekturen zweiter Ordnung $E^{(2)}_{nm,\alpha}$ zu bestimmen, wobei sich analog zu (C.2.4) die zu diagonalisierende Matrix

$$V^{\alpha,\beta}_{nm} := \sum_{j\neq n} \sum_{l,\gamma} \frac{\left\langle nm^{(0)}, \alpha \,\middle|\, V \,\middle|\, jl^{(0)}, \gamma \right\rangle \left\langle jl^{(0)}, \gamma \,\middle|\, V \,\middle|\, nm^{(0)}, \beta \right\rangle}{E^{(0)}_n - E^{(0)}_j} \tag{C.4.5}$$

aufschreiben lässt. Die Dimension dieser Matrix ist im Allgemeinen kleiner als $V^{\alpha\beta}_n$, die Berechnung durch die Summation jedoch aufwändiger!
Abbildung C.4.1 zeigt die Abfolge der Störungsrechnung am Beispiel. In Bild (a) ist die komplizierte Struktur der Störmatrix $V^{\alpha,\beta}_n$ zu sehen, welche nach der Diagonalisierung die Korrekturen erster Ordnung liefert. Die Eigenvektoren werden wie in (C.2.5) beschrieben zur Transformation der Basis genutzt, wonach die Matrix das Bild (b) annimmt. Mit Hilfe des Pseudoinversen wird die Matrix (C.4.5) für die Energiekorrekturen zweiter Ordnung aufgestellt, welche in (c) zu sehen ist. Bei der Transformation wurden die neuen Basisvektoren nach den Energiekorrekturen erster Ordnung sortiert, woraus die Blockstruktur im letzten Bild herrührt.



(a) Störmatrix $V^{\alpha,\beta}_n$ **(b)** transfor. Störmat. **(c)** $V^{\alpha,\gamma}_n \mathcal{P}_n V^{\gamma,\beta}_n$

Abbildung C.4.1: Visualisierung der Störungsrechnung durch die beteiligten Matrizen am Beispiel des Kubus aus Einzelplätzen im Unterraum zu $n=2,\ S_z=0$ bei $U = 6t$. Für die Darstellung der Elemente der 64-dimensionalen Matrizen wurden in den Bildern unterschiedliche Farbskalierungen verwendet, wobei weiße Einträge Null sind.

Abbildungsverzeichnis

2 Grundlagen

2.2.1 Definition des Kubus und Visualisierung der Symmetrien 5
2.5.1 Zerlegung der Hamiltonmatrix durch Symmetriereduktion 12

3 Exakte Ergebnisse

3.1.1 Skalierungsfunktionen für die Parameter 14
3.2.1 Alternative Interpretationen des kubischen Graphs 15
3.2.2 Einteilchenenergien mit Vielfachheiten 16
3.2.3 Quantenzahlen des Grundzustands in Abh. von n und U 17
3.2.4 Spinprojektion S_z in Abh. von U und h für alle n 19
3.2.5 Kritisches Magnetfeld h_C in Abh. von U für $n = 4, 6$ 20
3.2.6 Magnetische Suszeptibilität χ in Abh. von T für $U = 6\,t$ und $n = 7, 8$ 21
3.2.7 Spinkorrelationsfunktionen L_k in Abh. von T für versch. n und U 23
3.2.8 Spezifische Wärmekapazität c_V in Abh. von T und U für $n = 7, 8$ 24
3.2.9 Quantenzahlen des Grundzustands in Abh. von U und W für versch. n 26
3.2.10 Quantenzahlen des Grundzustands in Abh. von U und J für versch. n 27
3.2.11 Spin S in Abh. von J für $n = 6$ und versch. U 28
3.3.1 Schema des Clustergasmodelles 29
3.3.2 Teilchenzahl n in Abh. von μ für versch. U 30
3.3.3 Besetzungszahl n in Abh. von U und μ 31
3.3.4 Niedrigste Energieniveaus an einem Entartungspunkt in Abh. von μ 32
3.3.5 Quantenzahlen des Grundzustands in Abh. von μ und h 33
3.3.6 Spinkorrelationsfunktionen L_k in Abh. von μ und U 34
3.3.7 Spinkorrelationsfunktionen L_k in Abh. von μ und U (Ausschnitt) 35
3.3.8 Spektralfunktion $J(\omega)$ für versch. U 37
3.3.9 Thermodynamische Zustandsdichte D_T in Abh. von μ für versch. U 38
3.3.10 Quantenzahlen des Grundzustands in Abh. von μ und W bzw. μ und J 39

4 Störungsrechnung

4.0.1 Schema der Clusterstörungsrechnung 43

4.0.2 Aufbau des Kubus aus versch. Basisclustern mittels Störungsrechnung 44
4.2.1 Störungsrechnung bzgl. Einzelplätzen für versch. U bei $n = 2$ 47
4.2.2 Störungsrechnung für versch. Basiscluster bei $n = 2$ und $U = 6\,t$ 49
4.2.3 Störungsrechnung bzgl. Einzelplätzen für versch. n bei $U = 6\,t$ 50
4.2.4 Spezifische Wärmekapazität in Abh. von T in Störungsrechnung 51
4.2.5 Thermodynamische Zustandsdichte in Abh. von μ in Störungsrechnung 52

Anhang

C.4.1 Visualisierung der Störungsrechnung 71

Literaturverzeichnis

[1] N. F. Mott: *Metal-Insulator Transition*, Rev. Mod. Phys. **40** (1968) Seiten 677–683.

[2] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura: *Metal-insulator transitions*, Rev. Mod. Phys. **70** (1998) Seiten 1039–1263.

[3] D. Bohm und D. Pines: *A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas*, Phys. Rev. **92** (1953) Seiten 609–625.

[4] R. Pariser und R. G. Parr: *A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II*, J. Chem. Phys **21** (1953) Seiten 767–776.

[5] J. Pople: *Electron interaction in unsaturated hydrocarbons*, Transactions of the Faraday Society **49** (1953) Seiten 1375–1385.

[6] J. Hubbard: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*, Royal Society of London Proceedings Series A **276** (1963) Seiten 238–257.

[7] J. Hubbard: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution*, Royal Society of London Proceedings Series A **281** (1964) Seiten 401–419.

[8] J. Kanamori: *Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals*, Progr. Theoret. Phys **30** (1963) Seiten 275–289.

[9] M. C. Gutzwiller: *Correlation of Electrons in a Narrow s Band*, Phys. Rev. **137** (1965) Seiten A1726–A1735.

[10] E. H. Lieb: *The Hubbard Model: Some rigorous results and open problems*, in: *The Hubbard Model* (Hg. D. Baeriswyl et al.), Seiten 1–19, Plenum Press, (1995).

[11] E. H. Lieb und F. Y. Wu: *Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension*, Phys. Rev. Lett. **20** (1968) Seiten 1445–1448.

[12] T. Deguchi, F. H. L. Essler, F. Göhmann, A. Klümper, V. E. Korepin und K. Kusakabe: *Thermodynamics and excitations of the one-dimensional Hubbard model*, Physics Reports **331** (2000) Seiten 197–281.

[13] W. Metzner und D. Vollhardt: *Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) Seiten 324–327.

[14] W. Langer, M. Plischke und D. Mattis: *Existence of Two Phase Transitions in Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **23** (1969) Seiten 1448–1452.

[15] Y. Kakehashi und H. Hasegawa: *Magnetic and thermodynamical properties of the simple-cubic Hubbard model*, Phys. Rev. B **37** (1988) Seiten 7777–7784.

[16] J. E. Hirsch: *Simulations of the three-dimensional Hubbard model: Half-filled band sector*, Phys. Rev. B **35** (1987) Seiten 1851–1859.

[17] R. Staudt, M. Dzierzawa und A. Muramatsu: *Phase diagram of the three-dimensional Hubbard model at half filling*, European Physical Journal B **17** (2000) Seiten 411–415.

[18] J. Callaway, D. P. Chen und Y. Zhang: *Hubbard model for a cubic cluster*, Phys. Rev. B **36** (1987) Seiten 2084–2091.

[19] L. Tan, Q. Li und J. Callaway: *Spectral weight function in the Hubbard model for a cubic cluster*, Phys. Rev. B **44** (1991) Seiten 341–350.

[20] W. Eberhardt: *Clusters as new materials*, Surf. Sci **500** (2002) Seiten 242–270.

[21] G. M. Pastor, R. Hirsch und B. Mühlschlegel: *Magnetism and structure of small clusters: An exact treatment of electron correlations*, Phys. Rev. B **53** (1996) Seiten 10382–10396.

[22] D. Sénéchal, D. Perez und M. Pioro-Ladrière: *Spectral Weight of the Hubbard Model through Cluster Perturbation Theory*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) Seiten 522–525.

[23] F. Göhmann und S. Murakami: *Fermionic representations of integrable lattice systems*, Journal of Physics A **31** (1998) Seiten 7729–7749.

[24] W. Nolting: *Viel-Teilchen-Theorie*, Bd. 7 von *Grundkurs Theoretische Physik*, Springer, 6. Aufl., (2005).

[25] H. Ibach und H. Lüth: *Festkörperphysik*, Springer, 6. Aufl., (2002).

[26] W. Heisenberg: *Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik*, Zeitschrift für Physik **38** (1926) Seiten 411–426.

[27] G. Dresselhaus: *Ferro- and Antiferromagnetism in a Cubic Cluster of Spins*, Phys. Rev. **126** (1962) Seiten 1664–1667.

[28] F. H. L. Eßler und V. E. Korepin: *Exact results on a supersymmetric extended Hubbard model*, in: *The Hubbard Model* (Hg. D. Baeriswyl et al.), Seiten 81–88, Plenum Press, (1995).

[29] B. S. Shastry: *Infinite Conservation Laws in the One-Dimensional Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) Seiten 1529–1531.

[30] J. F. Cornwell: *Group Theory in Physics*, Academic Press, (1997).

[31] C. N. Yang und S. C. Zhang: *SO(4) Symmetry in a Hubbard Model*, Modern Physics Letters B **4** (1990) Seiten 759–766.

[32] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen: *LAPACK Users' Guide*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 3. Aufl., (1999), `www.netlib.org/lapack/`.

[33] Wolfram Research, Inc.: *Mathematica 6.0*, (2007), `www.wolfram.com/mathematica/`.

[34] M. Takahashi: *Single Band Hubbard Model with Infinite Repulsion on 2×2×2 Lattice*, Journal of the Physical Society of Japan **47** (1979) Seiten 47–55.

[35] P. Fulde: *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Solid-State Sciences, Springer, 3. Aufl., (1995).

[36] A. Kawabata: *Electron Correlation in the Small Hubbard Model*, in: *Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems* (Hg. T. Moriya), Solid-State Sciences, Seiten 172–176. Springer, (1980).

[37] G. Fano, F. Ortolani und L. Ziosi: *Numerical results for generalized resonating-valence-bond wave functions: Application to the Hubbard model*, Phys. Rev. B **54** (1996) Seiten 17557–17563.

[38] G. W. Fernando, A. N. Kocharian, K. Palandage, T. Wang und J. W. Davenport: *Phase separation and electron pairing in repulsive Hubbard clusters*, Phys. Rev. B **75** (2007) Seiten 085109.

[39] M. Fabrizio, A. Parola und E. Tosatti: *Strong-coupling phases of two Hubbard chains with interchain hopping*, Phys. Rev. B **46** (1992) Seiten 3159–3162.

[40] R. M. Noack, S. R. White und D. J. Scalapino: *Correlations in a Two-Chain Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) Seiten 882–885.

[41] J. K. Freericks und L. M. Falicov: *Exact many-body solution of the periodic-cluster t-t'-J model for cubic systems: Ground-state properties*, Phys. Rev. B **42** (1990) Seiten 4960–4978.

[42] S.-J. Gu, S.-S. Deng, Y.-Q. Li und H.-Q. Lin: *Entanglement and Quantum Phase Transition in the Extended Hubbard Model*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) Seiten 086402.

[43] E. H. Lieb: *Two theorems on the Hubbard model*, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) Seiten 1201–1204.

[44] L. M. Falicov und R. H. Victora: *Exact solution of the Hubbard model for a four-center tetrahedral cluster*, Phys. Rev. B **30** (1984) Seiten 1695–1699.

[45] R. Schumann: *Analytical solution of extended Hubbard models on three- and four-site clusters*, Physica C Superconductivity **460** (2007) Seiten 1015–1017.

[46] R. Schumann: *Rigorous solution of a Hubbard model extended by nearest-neighbour Coulomb and exchange interaction on a triangle and tetrahedron*, Annalen der Physik **17** (2008) Seiten 221–259.

[47] Y. Nagaoka: *Ground state of correlated electrons in a narrow almost half-filled s band*, Solid State Communications **3** (1965) Seiten 409–412.

[48] H. Tasaki: *Extension of Nagaoka's theorem on the large-U Hubbard model*, Phys. Rev. B **40** (1989) Seiten 9192–9193.

[49] H. Shiba und P. A. Pincus: *Thermodynamic Properties of the One-Dimensional Half-Filled-Band Hubbard Model*, Phys. Rev. B **5** (1972) Seiten 1966–1980.

[50] Y. Fang, A. E. Ruckenstein, E. Dagotto und S. Schmitt-Rink: *Holes in the infinite-U Hubbard model: Instability of the Nagaoka state*, Phys. Rev. B **40** (1989) Seiten 7406–7409.

[51] R. Schumann: *Thermodynamics of a 4-site Hubbard model by analytical diagonalization*, Annalen der Physik **11** (2002) Seiten 49–88.

[52] G.-S. Tian: *The Nagaoka state in the one-band Hubbard model with two and more holes*, Journal of Physics A **24** (1991) Seiten 513–521.

[53] F. Gebhard: *The Mott Metal-Insulator Transition*, Springer, (1997).

[54] A. Mielke und H. Tasaki: *Ferromagnetism in the Hubbard model. Examples from models with degenerate single-electron ground states*, Comm. Math. Phys. **158** (1993) Seiten 341–371.

[55] R. Kishore und E. Granato: *Hubbard model for metal-nonmetal transitions in high-Tc superconductors*, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) Seiten 5633–5639.

[56] G. Su und M.-L. Ge: *Symmetry and Eigenstates of the 3D Hubbard Model in an Electromagnetic Field*, physica status solidi (b) **168** (1991) Seiten 279–287.

[57] T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke und M. H. Hettler: *Quantum cluster theories*, Rev. Mod. Phys. **77** (2005) Seiten 1027–1080.

[58] M. Potthoff und M. Balzer: *Self-energy-functional theory for systems of interacting electrons with disorder*, Phys. Rev. B **75** (2007) Seiten 125112.

[59] A. Mielke: *Vorlesungsmanuskript: Starke Korrelationen und Magnetismus (SS 2006)*, Universität Heidelberg, (2006).

[60] W. Nolting: *Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen*, Bd. 5/2 von *Grundkurs Theoretische Physik*, Springer, 6. Aufl., (2005).

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herr Dr. R. Schumann für die Bereitstellung des Diplomthemas und die umfassende und kompetente Betreuung über den gesamten Zeitraum hinweg. Herr Prof. R. Ketzmerick danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe „Computational Physics“ und die Bereitstellung idealer Arbeitsbedingungen, welches es mir ermöglichten mich in voller Intensität dem gestellten Problem zu widmen. Herr Prof. J. Richter danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur und das Interesse an meiner Arbeit.
Der kompletten Arbeitsgruppe, namentlich Dr. Arnd Bäcker, Lars Bittrich, Steffen Löck, Normann Mertig, Matthias Michler, Martin Richter, Gundula Schädlich und Waltraut Wustmann danke ich für die sehr angenehme Arbeitsumgebung und die vielzähligen kleinen Tipps, Hinweise und Hilfestellungen. Hierbei möchte ich insbesondere Matthias Michler erwähnen, der für meine Fragen immer ein offenes Ohr hatte. Den Korrekturlesern Martin Richter und Mario Mulansky bin ich zu starkem Dank verpflichtet, da sie sich durch das Manuskript arbeiteten und zahlreiche wertevolle Verbesserungsvorschläge lieferten.
Nicht zuletzt danke ich Eva Bösche, die gerade in den vergangenen Wochen sehr verständnisvoll war und mir half den Stress gering zu halten.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit im Rahmen der Betreuung im Institut für Theoretische Physik ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst und alle Quellen als solche gekennzeichnet habe.

David Zwicker

Dresden, März 2009