

# Elektron između nečistoće i vodljive vrpce

---

**Polović, Frana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:700954>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-08**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

**Frana Polović**

Diplomski rad

**Elektron između nečistoće i vodljive vrpce**

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Denis Sunko

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2024.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Denisu Sunku na mentorstvu tijekom pisanja diplomskog rada bez čije pomoći i motivacije ne bih uspjela. Posebno sam zahvalna na njegovom raspolaganju za pitanja te vjeri u uspjeh u trenucima kad sam bila spremna odustati. Pristup i način rada prof. dr. sc. Sunka trudit ću se primijeniti u svojem budućem radu kao nastavnica fizike.

Također, zahvaljujem se i kolegama s istraživačkog smjera, Sari Zeko i Lovri Šaravanji, koji su mi pomogli svladati razliku između nastavnčkog i istraživačkog smjera koja je bila potrebna za pisanje ovog rada.

Rad posvećujem obitelji i bliskim prijateljima koji su bili uz mene tijekom cijelog školovanja.

## Sažetak

Diplomski rad opisuje pristup problemu lokaliziranih stanja iona u poluvodiču koji je prvi put predložen u članku K. A. Kikoin, V. N. Flerov: „Struktura elektrona i funkcija distribucije lokaliziranih stanja u Andersonovom modelu. Dielektrična faza (1979.)“. Zbog nekonzistentnosti u dotadašnjim pristupima koje su u članku objašnjene, predlaže se taj pristup koji ravnopravno tretira elektrone na nečistoći i one u vrpici. Kanonskom transformacijom dobije se efektivni hamiltonijan koji je za poluvodičku fazu moguće tretirati aproksimativno bez nekonzistentnosti karakterističnih za pristup molekularnog polja.

Ključne riječi: poluvodička faza, kanonska transformacija

# **Electron between an impurity and conduction band**

## **Abstract**

Diploma thesis describes an approach to a problem of localized states of ions in semiconductors that was first proposed in the article K. A. Kikoin, V. N. Flerov: „Electron structure and distribution function of localized states in the Anderson model. The dielectric phase (1979.)“. Because of inconsistencies in previous approaches, that are explained in the article, this approach suggests treating electrons on impurity and those in a band equally. Using canonical transformation effective Hamiltonian is obtained that can, for semiconducting phase, be treated approximately without inconsistencies characteristic for molecular field approach.

Keywords: semiconductor phase, canonical transformation

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
1.1. Andersonov model nečistoće .....	1
1.2. Hubbardov hamiltonijan .....	2
2. Kanonska transformacija .....	5
3. Fazni prijelaz poluvodič-metal s promjenom valencije.....	7
3.1. Hewson-Riseborough metoda .....	7
4. Zaključak .....	11
Dodaci .....	12
A Dodatak 1 .....	12
B Dodatak 2.....	20
Literatura .....	27

## 1. Uvod

Svrha ovog diplomskog rada je predstaviti pristup rješavanju problema lokaliziranih stanja iona tranzicijskih d (ili f) metala (nečistoće) s jakom interakcijom unutar atoma u poluvodiču koji su 1979. godine predložili K. A. Kikoin i V. N. Flerov. [4] Primijetili su da do tad korištene metode nisu bile uspješne jer nisu uzimale u obzir superpoziciju stanja koja poštuju različite distribucijske funkcije. Točnije, u ovom slučaju, trebalo je uzeti u obzir hibridizaciju Fermijevih elektrona iz vrpce (koji imaju Fermijevu distribuciju) i jako koreliranih atomskih stanja (koja imaju Gibbsovu distribuciju). Nakon što su pokazali zašto dotadašnji pristupi nisu konzistentni, predložili su novi pristup bez tih nekonzistentnosti. Do tad se koristio Andersonov model koji se koristi i ovdje, ali sada se problem neće riješiti aproksimacijom molekularnog polja. Uvođenje molekularnog polja u Andersonov hamiltonijan nije davalo dobre rezultate iz više razloga:

- 1) Ako se za interakciju koristi Hartree-Fock aproksimacija, zanemaruje se navedeni problem miješanja stanja (superpozicije), odnosno i vrpca i atomska stanja smatraju se fermionima s dvostruko popunjenim nivoima što ide protiv pravila za popunjavanje lokaliziranih stanja.
- 2) Alternativno se može potpuno uzeti u obzir hamiltonijan nečistoće, a za hibridizacijski član koristiti aproksimacija molekularnog polja. Ovdje se (za razliku od prvog pristupa) uvodi zabrana da se dva elektrona suprotnih spinova nađu u blizini atoma nečistoće, ali se ista zabrana ne uvodi za Blochove elektrone. Glavni problem ovdje je da dobivena atomska distribucijska funkcija neće u rješenju dati cijeli broj elektrona zbog toga što se miješaju stanja opisana na različite načine (sa i bez uvođenja zabrane). Iz tog razloga ne može se znati kada je elektron u nečistoći, a kada nije.

Novi pristup se sastoji od dva dijela: konstrukcija valne funkcije elektrona nečistoće čija su d stanja pomiješana sa stanjima poluvodiča (domaćina) u kojem se nečistoća nalazi, a nakon toga se još uzme u obzir jaka kulonska interakcija između elektrona i unutarnjih elektrona d ljuske.

### 1.1. Andersonov model nečistoće

Eksperimentalno je utvrđeno da se na ionima metala iz skupine željeza otopljenima u nemagnetskim metalima javljaju lokalizirani magnetski momenti te da je ta pojava vrlo

raširena. Andersonov model [1] je pojednostavljeni model kvantnog stanja metala u kojima takvi momenti postoje. Model je najbolje opisati hamiltonijanom:

$$H = H_{\text{band}} + H_{\text{imp}} + H_{\text{coup}}$$

$H_{\text{band}}$  je energija sustava slobodnih elektrona (vrpce),  $H_{\text{imp}}$  je energija atoma nečistoće i  $H_{\text{coup}}$  je član preskoka iz vrpce u nečistoću i obrnuto.

$$H_{\text{band}} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma}$$

$\epsilon_k$  – energija stanja slobodnog elektrona

$n_{k\sigma}$  – operator broja za moment  $k$  i spin  $\sigma$

U notaciji druge kvantizacije  $n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$  gdje su  $c_{k\sigma}^+$  i  $c_{k\sigma}$  operatori stvaranja i poništenja.

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\sigma} E n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$$

Prvi član je energija  $d$  stanja atoma nečistoće, a drugi član je odbojni potencijal unutar atoma nečistoće.

$$H_{\text{coup}} = \sum_{k\sigma} t_k c_{d\sigma}^+ c_{k\sigma} + t_k^* c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma}$$

Ovdje  $t_k$  predstavlja vjerojatnost preskoka iz atoma u vrpce i obrnuto.

## 1.2. Hubbardov hamiltonijan

Hubbardovim hamiltonijanom [5] opisuju se gibanja i interakcije elektrona u čvrstim tijelima na što jednostavniji način. Zbog jednostavnosti, napravljeno je nekoliko pretpostavki: položaj jezgara smatra se fiksiranim (postoji rešetka atoma na kojoj se kreću fermioni), u atomu postoji samo jedan energijski nivo i uzima se u obzir samo interakcija između dva elektrona na istom čvoru (atomu). Zbog Paulijevog principa, moguće su samo 4 konfiguracije: 1) prazno, 2) jedan fermion sa spinom gore, 3) jedan fermion sa spinom dolje i 4) dvostruka okupacija spinskim parom. Član interakcije elektrona bit će nula za konfiguracije 1), 2) i 3), a imat će vrijednost  $U$  za konfiguraciju 4).

U članu kinetičke energije uništava se fermion na jednom čvoru i stvori se na susjednom čvoru, a faktor preskoka  $t$  određen je preklapom valnih funkcija atoma. Zbog toga što valne



funkcije eksponencijalno padaju, ima smisla promatrati samo preskoke između najbližih atoma u rešetki (aproksimacija prvih susjeda).

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle j,l \rangle \sigma} (c_{j\sigma}^+ c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} - \mu \sum_j (n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow}) \quad (1)$$

Prvi član predstavlja kinetičku energiju ( $\langle j, l \rangle$  naglašava da se preskok može dogoditi samo između dva susjedna čvora), drugi član predstavlja energiju međudjelovanja elektrona ( $U$  se pojavljuje samo ako je čvor dvostruko okupiran) i u trećem članu kemijski potencijal kontrolira popunjavanje čvorova. Najčešće se promatraju situacije s polu-popunjenim čvorovima (jedan fermion po čvoru) zbog svojih zanimljivih ponašanja.

Jedan primjer je periodički Andersonov model koji opisuje varijantu Hubbard hamiltonijana. Postoji vodljiva vrpca s  $c_l^+$  operatorom stvaranja i lokalizirana vrpca s  $d_l^+$  operatorom stvaranja u kojoj lokalizirana orbitala s interakcijom nije ista koja čini vodljivu vrpcu.

$$H = -t \sum_{j,l\sigma} (c_{j\sigma}^+ c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) + V \sum_{j,l\sigma} (c_{j\sigma}^+ d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) + U \sum_j \left( n_{dj\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left( n_{dj\downarrow} - \frac{1}{2} \right) - \mu \sum_j (n_{cj\uparrow} + n_{cj\downarrow} + n_{dj\uparrow} + n_{dj\downarrow}) \quad (2)$$

Drugi član je hibridizacijski član. Prelaskom u recipročni prostor i dijagonalizacijom hamiltonijana dobije se izraz za strukturu vrpce i gustoću stanja. Može se dobiti egzaktno samo za male rešetke.

Prema Andersonovom modelu Kikoin i Flerov [4] pišu hamiltonijan atoma nečistoće s nepopunjenom ljuskom stavljenog u kristalnu rešetku s periodičkim potencijalom

$$H = H_c + H_i + H_{ci} + H' \quad (3)$$

U tom hamiltonijanu uključeni su član koji opisuje stanja elektrona u kristalnoj rešetki  $H_c$ , član koji opisuje stanja elektrona nečistoće  $H_i$  i hibridizacijski član  $H_{ci}$ .

$$H_c = \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} n_{k\sigma}$$

$$H_i = E_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d-\sigma}$$

$$H_{ci} = \sum_k g_k c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} + \text{H. c.}$$

Potpuno se uzimaju u obzir kulonske interakcije lokaliziranih stanja na nečistoći pa tako gledamo interakciju valentnih elektrona jednih s drugima i s elektronima nepopunjene ljuske nečistoće te interakciju unutar atoma. Zbog toga se uvodi hamiltonijan

$$H = H_c + E_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + H_{ci} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\sigma_1\sigma_2} \langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle c_{\alpha\sigma_1}^+ c_{\beta\sigma_2}^+ c_{\delta\sigma_2} c_{\gamma\sigma_1}$$
(4)

gdje je  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = k, d$  i operator  $W = |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$ .

Glavna ideja njihove metode je poništiti hibridizacijski član kanonskom transformacijom (kako je napravljeno u Dodatku 1). Transformiraju se stanja bez interakcije  $|k\sigma\rangle, |d\sigma\rangle$  u hibridizacijska stanja  $|\tilde{k}\sigma\rangle, |\tilde{d}\sigma\rangle$  te se dobije novi (transformirani) hamiltonijan

$$H = \sum_{\sigma} E_i \tilde{n}_{i\sigma} + \frac{\tilde{U}}{2} \sum_{\sigma} \tilde{n}_{i\sigma} \tilde{n}_{i-\sigma} + H_c + \sum' \langle \tilde{\alpha}\tilde{\beta} | W | \tilde{\gamma}\tilde{\delta} \rangle \tilde{c}_{\alpha\sigma_1}^+ \tilde{c}_{\beta\sigma_2}^+ \tilde{c}_{\delta\sigma_2} \tilde{c}_{\gamma\sigma_1}$$
(5)

Hamiltonijan (5) daje bolji opis od hamiltonijana (4) u smislu statistike atoma nečistoće jer sadrži sve interakcije elektrona lokaliziranih na nečistoći i kao rezultat dobije se dobra distribucijska funkcija. Sada stanja nečistoće imaju ispravnu atomsku statistiku jer se u njima uzima u obzir miješanje valnih funkcija elektrona iz nepopunjene ljuske s elektronima rešetke (kontinuum). Dobije se distribucijska funkcija

$$f_G(E_i) = [2 + \exp(\beta(E_i - \mu))]^{-1}$$
(6)

koja daje točan okupacijski broj. Kada se u obzir uzmu i interakcije između stanja kontinuum, sve zajedno daje završni efektivni hamiltonijan.

## 2. Kanonska transformacija

Kanonskom transformacijom može se riješiti problem faznog prijelaza poluvodič-metal s promjenom valencija. Za opis faznih prijelaza s promjenom valencije često se koristi aproksimacija jednog čvora (pojednostavljenje kojim se ponašanja kompleksnih sustava aproksimiraju promatranjem samo jedne jedinice sustava; u Andersonovom modelu promatra se jedan atom nečistoće izoliran od ostatka sustava). U ovom slučaju ta aproksimacija nije pogodna jer ne možemo izolirati nečistoću od ostatka sustava, već je moramo promatrati u vezi (interakciji) s kristalnom rešetkom (domaćinom). Imamo periodičku strukturu atoma s nepopunjenim f ljuskama aproksimiranu atomima nečistoće između kojih nema interakcije. Taj sustav opisan je Andersonovim hamiltonijanom, a fazni prijelaz dolazi iz kulonske interakcije između vodljivih elektrona i f elektrona. Problem se javlja kada atome (čvorove) unutar aproksimacije jednog čvora treba zamijeniti periodičkom rešetkom, a takav opis preko Andersonovog hamiltonijana zahtjeva uvođenje samosuglasnog polja što želimo izbjeći zbog ranije spomenutih nedosljednosti.

Može se istraživati ponašanje sustava u slučaju hibridizacije preko dielektrične faze bez molekularnog polja, ali uz aproksimaciju u efektivnom hamiltonijanu

$$\begin{aligned}
 H = E_i \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} (1 - \tilde{n}_{d-\sigma}) + (2E_i + \tilde{U}) \tilde{n}_{d\sigma} \tilde{n}_{d-\sigma} + \sum_{kk'\sigma} (E_k \delta_{kk'} + W_{kk'}) \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} \\
 + \sum_{k\sigma} (g_{ik} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{n}_{d-\sigma} \tilde{c}_{k\sigma} + \text{H.c.}) \\
 + \sum_{kk'} \sum_{\sigma\sigma'} (U_i^{kk'} \tilde{n}_{d\sigma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma'} - J_i^{kk'} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma'} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma'})
 \end{aligned} \tag{7}$$

gdje su  $g_{ik} = \langle \tilde{d}\tilde{d}|W|\tilde{d}\tilde{k} \rangle$ ,  $U_i^{kk'} = \langle \tilde{d}\tilde{k}|W|\tilde{d}\tilde{k}' \rangle$  i  $J_i^{kk'} = \langle \tilde{d}\tilde{k}|W|\tilde{k}'\tilde{d} \rangle$ , prema teoriji spojeva miješanih valencija zanemare se četvrti i šesti član tog hamiltonijana pa se dobije hamiltonijan

$$\begin{aligned}
 H = E_i \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} (1 - \tilde{n}_{d-\sigma}) + (2E_i + \tilde{U}) \tilde{n}_{d\sigma} \tilde{n}_{d-\sigma} + \sum_{x\sigma} E_x \tilde{c}_{x\sigma}^+ \tilde{c}_{x\sigma} \\
 + U_{ic} \sum_{xx'} \sum_{\sigma\sigma'} \tilde{n}_{d\sigma} (1 - \tilde{n}_{d-\sigma}) \tilde{c}_{x\sigma'}^+ \tilde{c}_{x'\sigma'}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Prema teoriji prijelaznih metala, tradicionalno su se za ionsku sredicu uzimala unutarnja stanja s popunjenim ljuskama, no, za potrebe ovog problema, koristi se drugačiji koncept. Kao kriterij određivanja ionske sredice koristi se izraz

$$E_{p\lambda} - E_{p-1,\lambda'} \cong \mu \quad (9)$$

iz kojeg se vidi da se duboki nivoi javljaju u zabranjenoj vrpici poluvodiča kada je energija dodavanja elektrona atomskoj ljusci reda veličine kemijskog potencijala sustava pa za ionsku sredicu vrijedi da njezina energija vezanja u ljusku mora biti veća od kemijskog potencijala sustava, a valentni elektroni su zadnji jedan ili dva elektrona u ljusci. [4]

Ukratko, prvo se odvoje valentni elektroni i za njih konstruira dobra valna funkcija koja ima kristalnu simetriju i hibridizirana je s Blochovim elektronima, a onda se poveže i s elektronima ionske sredice. Prvo promatramo općeniti oblik hamiltonijana atoma nečistoće s nepopunjenom ljuskom

$$H = H_c + H_i + H_{ci} + H' \quad (10)$$

gdje  $H_c$  opisuje stanje elektrona u periodičkoj kristalnoj rešetki,  $H_i$  opisuje stanje slobodnog atoma nečistoće,  $H_{ci}$  je hibridizacijski član i  $H'$  sadrži sve interakcije osim elektrostatskih interakcija unutar atoma (koje su već sadržane u  $H_i$ ). Ovdje su uzete u obzir elektrostatske interakcije elektrona jednih s drugima i s elektronima u nepopunjenoj ljusci te interakcije unutar atoma Anderson – Hubbard:

$$H = H_1 + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\sigma_1\sigma_2} \langle \alpha\beta | W | \gamma\delta \rangle c_{\alpha\sigma_1}^+ c_{\beta\sigma_2}^+ c_{\delta\sigma_2} c_{\gamma\sigma_1}$$

$$H_1 = H_c + E_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + H_{ci} \quad (11)$$

U hamiltonijanu (11) transformiramo stanja  $k\sigma, d\sigma$  u hibridizirana stanja  $\tilde{k}\sigma, \tilde{d}\sigma$ .

Kako je pokazano u Dodatku 1, time se dobije transformirani hamiltonijan jednog elektrona  $H_i(\tilde{c})$

$$H_i(\tilde{c}) = \sum_{\sigma} E_i \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \sum_{kk'\sigma} (E_k \delta_{kk'} + W_{kk'}) \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma}$$

gdje su

$$\tilde{c}_{d\sigma} = (1 + M')^{-1/2} \left( c_{d\sigma} - \sum_k \frac{g_k}{E_k - E_i} c_{k\sigma} \right)$$

$$\tilde{c}_{k\sigma} = c_{k\sigma} + (1 + M')^{-1/2} \frac{g_k}{E_k - E_i} \left( \frac{1 - (1 + M')^{-1/2}}{M'} \sum_{k'} \frac{g_{k'}}{E_{k'} - E_i} c_{k'\sigma} - d_\sigma \right)$$

Matrični element  $W_{kk'}$  se zanemaruje.

Zamjenom  $c_{d\sigma}$ ,  $c_{k\sigma}$  s  $\tilde{c}_{d\sigma}$ ,  $\tilde{c}_{k\sigma}$  u hamiltonijanu (4) dobije se transformirani hamiltonijan (5).

### 3. Fazni prijelaz poluvodič-metal s promjenom valencije

Metodom kanonske transformacije mogu se riješiti neki fizikalni problemi bez uvođenja samosuglasnog molekularnog polja. Jedan takav problem je fazni prijelaz poluvodič-metal s promjenom valencije, ranije opisan u uvodu.

Kikoin i Flerov iskoristili su metodu koju su predložili Hewson i Riseborough te pomoću nje, iz hamiltonijana (8), dobili izraz za srednji broj elektrona u lokaliziranom stanju u ovisnosti o kemijskom potencijalu na  $T = 0$ :

$$\bar{N}_i = \left[ N_t - N \int^\mu S_0(\omega) d\omega \right] / \left[ 1 + N \int^\mu S_1(\omega) d\omega \right] \quad (12)$$

gdje je  $S_0$  gustoća stanja slobodnih elektrona kontinuuma, a  $S_1$  dodatna gustoća stanja koja se javlja zbog kulonskog raspršenja. [4]

#### 3.1. Hewson-Riseborough metoda

Hewson i Riseborough [3] promatraju jedan jako korelirani lokalizirani nivo 4f karaktera (npr. Fe) i putujuća stanja vrpce d (npr. Ge). Hamiltonijan tog sustava glasi:

$$\hat{H} = \sum_\sigma E_f f_\sigma^\dagger f_\sigma + \sum_\sigma U_{ff} f_\sigma^\dagger f_\sigma f_{-\sigma}^\dagger f_{-\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_d(\vec{k}) d_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma} + \sum_{kk'\sigma\sigma'} U_{fd} f_\sigma^\dagger f_\sigma d_{k'\sigma'}^\dagger d_{k\sigma'} + \sum_{k\sigma} V_{fd}(\vec{k}) \times \{ f_\sigma^\dagger d_{k\sigma} + d_{k\sigma}^\dagger f_\sigma \} \quad (13)$$

$U_{fd}$  – odbojna interakcija f elektrona i putujućih elektrona

$V_{fd}(\vec{k})$  – matrični element hibridizacije ( $V_{fd}(\vec{k}) = 0$ )

$\epsilon_d(\vec{k})$  – energijski nivoi neperturbiranih elektrona vrpce

Zanemaruju zadnji član hamiltonijana (13) i spinsku ovisnost te rješavaju problem preko srednjeg polja. Demonstriraju da se za  $H_{ci} = 0$  može pronaći egzaktno rješenje za valentno ponašanje te iz jednadžbi gibanja dolaze do Greenovih funkcija za putujuće vrpce elektrona. Greenove funkcije moguće je izvesti iz jednadžbi gibanja zbog toga što svojstvo idempotencije broja elektrona zatvara jednadžbe gibanja. Metoda je opisana u Dodatku 2. Broj 4f elektrona  $\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle$  dobije se iz definicije termalnog prosjeka operatora (trag spektralne funkcije daje gustoću stanja).

$$\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle = \frac{\sum_{\sigma} \text{Tr} \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})] f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \}}{\text{Tr} \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})] \}}$$

Dalje, generaliziraju ovaj model za slučaj kada u uzorku ima  $N_1$  lokaliziranih 4f nivoa (umjesto samo jednog) pa se sada može izračunati kemijski potencijal. Za konačno male koncentracije  $N_1/N$  tih lokaliziranih stanja jednadžba kemijskog potencijala glasi:

$$\begin{aligned} N_{tot} &= N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \rho_0(\omega) d\omega + \sum_{\sigma} N N_1 \{ \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle - \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} f_{-\sigma}^+ f_{-\sigma} \rangle \} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \Delta\rho_1(\omega) d\omega + N N_1 \sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} f_{-\sigma}^+ f_{-\sigma} \rangle \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \Delta\rho_2(\omega) d\omega + N_1 \sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

$N_{tot}$  – ukupan broj elektrona u uzorku

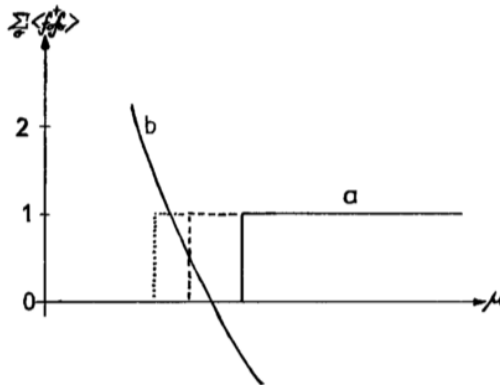
$\Delta\rho_{\alpha}(\omega)$  – promjena gustoće stanja vrpce ( $\Delta\rho_0(\omega) = 0$ ,  $\Delta\rho_{\alpha}(\omega) \approx 1$ )

Za lantanoide, itrij i skandij (tzv. rijetke zemlje), kulonska interakcija između dva elektrona u 4f nivou  $U_{ff}$  jako je velika što smanjuje vjerojatnost da 4f nivo bude dvostruko

okupiran na zanemarivo malu razinu pa se zbog toga može postaviti  $\langle f_{\sigma}^{+} f_{\sigma} f_{-\sigma}^{+} f_{-\sigma} \rangle = 0$  i jednažba (14) svede se na izraz

$$\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^{+} f_{\sigma} \rangle = \frac{1}{N_1} \frac{N_{\text{tot}} - N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \rho_0(\omega) d\omega}{1 + N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \Delta \rho_1(\omega) d\omega} \quad (15)$$

Jednažbu (15) riješili su grafički za  $T = 0$ . [3] Vrijednosti  $\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^{+} f_{\sigma} \rangle$  i  $\mu$  (sa Sl. 1) izračunaju se iz točaka gdje se sijeku dvije krivulje. Postoje tri faze prema kojima (a) presjeca (b):  $\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^{+} f_{\sigma} \rangle = 0$ ,  $\sum_{\sigma} \langle f_{\sigma}^{+} f_{\sigma} \rangle = 1$  i neka srednja vrijednost između 0 i 1. Režim miješanih valencija je mali i raste s porastom broja 4f čvorova jer se (b) spušta i izravnavava. Prijelazi iz osnovnih stanja u miješane valencije (u ovom slučaju je djelomično popunjena d, a djelomično f ljuska) su kontinuirani i postoji samo jedan prijelaz u miješano stanje kako se energija nečistoće mijenja.



Sl. 1. Grafičko rješenje jednažbe 15.  
(a) – lijeva strana jednažbe, (b) – desna strana jednažbe.

Kikoin i Flerov preuzimaju njihovu ideju i u nju dodaju hibridizaciju. Na taj način dobije se hamiltonijan (8).

Korištenjem Hewson-Riseborough metode za (8) dobije se izraz (12) za srednji broj elektrona u lokaliziranom stanju kao funkcija kemijskog potencijala na temperaturi  $T=0$ .

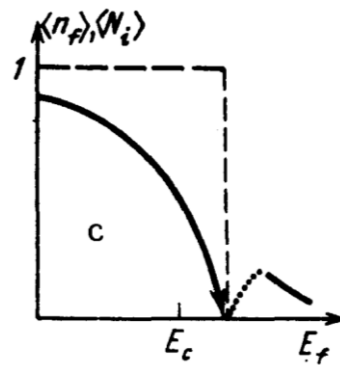
Pomoću Greenove funkcije (32) iz Dodatka 2 može se odrediti gustoća stanja:

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{kk'}^{\sigma}(\omega)$$

Odnosno, odredi se promjena gustoće stanja  $\Delta\rho(\omega)$  te se dobije ukupan broj elektrona u uzorku  $N_{tot}$  dan izrazom (14).

Primjenom Hewson-Riseborough metode, ali uzimajući u obzir interakciju između vrpce i nečistoće, dobije se izraz za ukupan broj elektrona (12). U Hewson-Riseborough slučaju izraz (12) dozvoljava samo kontinuirane prijelaze u metalno stanje što znači da, prema tome, f elektroni kontinuirano napuštaju nečistoću s porastom kemijskog potencijala. Do sada se prijelaz smatrao diskretnim.

Za razliku od Hewson-Riseborough pristupa, ovdje se ne promatra čisti nivo, nego lokalizirani nivo nečistoće koji međudjeluje s vrpcom poluvodiča te se postepeno prazni. Odnosno, zbog interakcije vrpce i lokaliziranog nivoa, f elektroni kontinuirano napuštaju nečistoću, a elektroni iz poluvodiča je istovremeno popunjavaju. Ukupni broj elektrona na nivou  $E_i$  mijenja se skokovito iz 1 u 0 (kao što se dosad i smatralo), ali srednji broj f elektrona pada kontinuirano dok se nečistoća potpuno ne isprazni. Važno je, naravno, da energija nečistoće  $E_i$  bude iznad vrpce jer su u suprotnom f elektroni na nižoj energiji te neće napuštati nečistoću.



Sl. 2: Smanjenje koncentracije f elektrona na nečistoći kako su dobili Kikoin i Flerov

Na Sl. 2  $\langle N_i \rangle$  je ukupni broj elektrona na nečistoći i prikazan je crtkanom linijom (dolazi do skokovite promijene iz 1 u 0), a  $\langle n_f \rangle$  je broj f elektrona prikazan punom linijom koji se kontinuirano smanjuje s povećanjem kemijskog potencijala. [4]



#### 4. Zaključak

Problemu elektrona između vrpce i nečistoće pristupalo se najčešće preko aproksimacije molekularnog polja, što se na prvu može činiti kao dovoljno dobar pristup, no ako želimo detaljan opis problema ta aproksimacija ne daje dobre rezultate. Hibridizacijski član (interakcija između elektrona nečistoće i elektrona u vrpce) ne smije se samo tako zanemariti, već se mora uzeti u obzir, a najjednostavniji način da se to učini je kanonskom transformacijom. Transformirani hamiltonijan uzima u obzir sve interakcije između elektrona nečistoće i elektrona vrpce te se kao rezultat dobije dobra distribucijska funkcija čime je pokazano da nova predložena metoda funkcionira.

Kanonska transformacija može se iskoristiti za rješavanje različitih fizikalnih problema i jedan takav problem je fazni prijelaz promjene valencije lokalizirane nečistoće u metalu. Pristup problemu faznog prijelaza preko aproksimacije jednog čvora neće davati dobre rezultate jer zahtjeva uvođenje samosuglasnog polja, no kanonskom transformacijom periodičkog sustava (umjesto jednog čvora) problem se može točno riješiti. Kikoin i Flerov napravili su teorijski opis onoga što je eksperimentalno pokazano – koncentracija  $f$  elektrona na nečistoći smanjuje se kontinuirano s porastom kemijskog potencijala, a ne diskretno kako se dobilo u prethodnim rezultatima. Važno je napraviti razliku između koncentracije samih  $f$  elektrona i koncentracije ukupnog broja elektrona na nečistoći. I dalje vrijedi da se koncentracija elektrona mijenja skokovito iz 1 u 0, ali to vrijedi za koncentraciju ukupnog broja elektrona. Uvjet za rješavanje ovog problema je da postoji lokalizirani nivo nečistoće u procjepu pa je ovaj opis dobar samo za slučajeve nečistoće u poluvodiču. Može se reći da metalna stanja zasjenjuju nečistoću dok je god vide, no njen se sastav kontinuirano mijenja (udio lokaliziranih elektrona  $\langle n_f \rangle$  se smanjuje dok je udio elektrona iz vrpce sve veći dok se nečistoća prazni). Cijelo vrijeme je ukupna težina  $\langle N_i \rangle$  lokaliziranih elektrona i elektrona iz vrpce jednaka jednom cijelom elektronu, dok u nekom kasnijem trenutku s promjenom kemijskog potencijala naglo ne skoči u nulu kada nečistoća postane prazna i elektroni iz vrpce je više ne vide.

## Dodaci

### A Dodatak 1

Zadani uvjet transformacije je

$$c_\alpha = e^S \tilde{c}_\alpha e^{-S} \quad (16)$$

gdje je  $S = \sum_{k\sigma} u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma}$  – H. c. antihermitski operator. [4]

Jedan način da se dobije izraz preko kojeg se može napraviti transformacija je da se prvo uvedu operatori množenja slijeva i zdesna  $L$  i  $D$ . [2] Zbog jednostavnijeg pisanja i kako bi izraz bio općenitiji promatra se operator  $S$  koji djeluje na operator  $A$ :  $e^S A e^{-S}$ .

$$LA = SA$$

$$DA = AS$$

Operatori  $L$  i  $D$  komutiraju pa vrijedi  $[L, D] = 0$ . Doista,

$$[L, D]A = (LD - DL)A = SAS - SAS = 0$$

a njihova razlika je upravo komutator sa  $S$ :

$$(L - D)A = SA - AS = [S, A]$$

$e^S$  se može preko Taylorovog razvoja zapisati kao  $e^S = 1 + S + \dots$ .

$$e^S A e^{-S} = (1 + S + \dots)A(1 - S + \dots) = (1 + L + \dots)(1 - D + \dots)A = e^L e^{-D} A$$

Zbog toga što  $L$  i  $D$  komutiraju, produkt njihovih eksponenata jednak je eksponentu razlike.

$$e^L e^{-D} A = e^{L-D} A = \left[ 1 + (L - D) + \frac{1}{2}(L - D)^2 + \dots \right] A$$

Tako smo dobili izraz za transformaciju u obliku iteriranog komutatora.

$$e^S A e^{-S} = 1 + [S, A] + \frac{1}{2}[S, [S, A]] + \dots \quad (17)$$

Neparni broj komutacija proporcionalan je s jednim operatorom (u našem slučaju  $\tilde{c}_{d\sigma}$ ), a parni broj komutacija s drugim operatorom ( $\tilde{c}_{k\sigma}$ ).

Za operatore stvaranja i poništavanja fermiona vrijede antikomutacijska pravila

$$[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+]_+ = \delta_{\vec{k}, \vec{k}}$$

$$[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}]_+ = 0 = [a_{\vec{k}}^+, a_{\vec{k}}^+]_+$$

Primijenivši antikomutacijska pravila za dani slučaj može se zapisati

$$c_\alpha^+ = (e^s \tilde{c}_\alpha e^{-s})^+ = (e^s)^+ (\tilde{c}_\alpha)^+ (e^{-s})^+ = e^s \tilde{c}_\alpha^+ e^{-s}$$

Zbog svojstva hermitičnosti, za slučajeve kada postoji više stanja (npr. uz  $c_\alpha$  postoji još neko stanje  $c_\beta$ ) dobije se

$$c_\alpha^+ c_\beta = e^s \tilde{c}_\alpha^+ \tilde{c}_\beta e^{-s}$$

Kako bi se riješio problem, želimo se riješiti hibridizacijskog člana  $H_{ci}$ . Transformaciju radimo preko koeficijenta  $u_k$  (zbog jednostavnosti se uzme da je realan) određenog iščezavajućim hibridizacijskim članom iz hamiltonijana  $H(\tilde{c})$ . Želimo naći  $u_k$  takav da  $H_{ci}$  bude jednak nuli.

$$H(\tilde{c}) = e^s H e^{-s}$$

$$e^s H_{ci} e^{-s} = 0$$

Problem s hamiltonijanom rješava se tako da se dijagonalizira hibridizacijski član, a to se radi kanonskom transformacijom (17). Na taj način dobije se novi hamiltonijan.

$$H' = e^s H e^{-s} = H + [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]]$$

(18)

Želimo dobiti novi  $H_{ci}$ .

Prvi član  $H$  znamo, a drugom članu  $[S, H]$  provjeravamo rješenje.

$S = \sum_{k\sigma} u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - \text{H. c.}$ , no kako je  $S$  antihermitski operator puni zapis je

$$S = \sum_{k\sigma} u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - u_k^+ \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{k\sigma}$$

Sada riješimo drugi član iz jednadžbe (18). Za početak, drugi član zapišemo kao

$$\left[ \sum_{k\sigma} u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - u_k^+ \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{k\sigma}, \tilde{c}_\beta \right]$$

te koristimo komutacijsko pravilo

$$\begin{aligned}
[AB, C] &= ABC - CAB \\
&= ABC + ACB - ACB - CAB \\
&= A\{B, C\} - \{A, C\}B
\end{aligned}$$

Raspis je sljedeći:

$$\begin{aligned}
[S, \tilde{c}_\beta] &= \sum_{k\sigma} ([u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma}, \tilde{c}_\beta] - [u_k^+ \tilde{c}_{d\sigma} \tilde{c}_{k\sigma}, \tilde{c}_\beta]) \\
&= \sum_{k\sigma} (u_k \tilde{c}_{k\sigma}^+ [\tilde{c}_{d\sigma}, \tilde{c}_\beta]_+ - u_k [\tilde{c}_{k\sigma}^+, \tilde{c}_\beta]_+ \tilde{c}_{d\sigma} - u_k^+ \tilde{c}_{d\sigma} [\tilde{c}_{k\sigma}, \tilde{c}_\beta] + u_k^+ [\tilde{c}_{d\sigma}, \tilde{c}_\beta]_+ \tilde{c}_{k\sigma}) \\
&= \sum_{k\sigma} (-u_k \tilde{c}_{d\sigma} \delta_{k,\beta} + u_k^+ \tilde{c}_{k\sigma} \delta_{\beta,d})
\end{aligned} \tag{19}$$

Moguća su dva slučaja:  $\beta = d$  ili  $\beta \in k$  pa promotrimo oba.

1) Za slučaj  $\beta = d$  dobije se  $[S, \tilde{c}_{d\sigma}] = \sum_{k'\sigma} u_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma}$ .

Provjerimo daljnje članove:

$$[S, [S, \tilde{c}_{d\sigma}]] = \sum_{k'\sigma} u_{k'\sigma}^+ [S, \tilde{c}_{k'\sigma}] = -\sum_{k'\sigma} u_{k'\sigma}^+ u_{k'} \tilde{c}_{d\sigma} = -\sum_{k'\sigma} |u_{k'}|^2 \tilde{c}_{d\sigma}$$

U članku je napravljena supstitucija  $\gamma^2 = \sum_k u_k^2$  tako da možemo zapisati

$$[S, [S, \tilde{c}_{d\sigma}]] = -\gamma^2 \tilde{c}_{d\sigma}$$

$$[S, [S, [S, \tilde{c}_{d\sigma}]]] = \gamma^2 [S, \tilde{c}_{d\sigma}]$$

$$[S, [S, [S, [S, \tilde{c}_{d\sigma}]]]] = (-\gamma^2)^2 \tilde{c}_{d\sigma}$$

Iskoristimo uvjet transformacije (16) i dođemo do izraza za transformirani  $c_{d\sigma}$ .

$$\begin{aligned}
e^s \tilde{c}_{d\sigma} e^{-s} &= \tilde{c}_{d\sigma} + [S, \tilde{c}_{d\sigma}] - \frac{1}{2} \tilde{c}_{d\sigma} \gamma^2 + \frac{1}{3!} \gamma^2 [S, \tilde{c}_{d\sigma}] + \frac{1}{4!} \gamma^4 \tilde{c}_{d\sigma} + \dots \\
&= \tilde{c}_{d\sigma} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n!} \gamma^{2n} (-1)^n \right] + [S, \tilde{c}_{d\sigma}] \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} \gamma^{2n+1} (-1)^n \right] \frac{1}{\gamma} \\
&= \tilde{c}_{d\sigma} \cos \gamma + \frac{1}{\gamma} \sin \gamma [S, \tilde{c}_{d\sigma}]
\end{aligned}$$

$$c_{d\sigma} = \tilde{c}_{d\sigma} \cos \gamma + \sum_k u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k\sigma}$$

(20)

2) Za slučaj  $\beta \in k$  dobije se  $[S, \tilde{c}_{k\sigma}] = -u_k \tilde{c}_{d\sigma}$

I ovdje iskoristimo uvjet transformacije (17) da dođemo do izraza za transformirani  $c_{k\sigma}$ .

$$\begin{aligned} e^S \tilde{c}_{k\sigma} e^{-S} &= \tilde{c}_{k\sigma} - u_k \tilde{c}_{d\sigma} - \frac{1}{2} u_k [S, \tilde{c}_{d\sigma}] \\ &= \tilde{c}_{k\sigma} - u_k \tilde{c}_{d\sigma} - \frac{1}{2} u_k \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} - \frac{1}{3!} u_k \sum_{k'} u_{k'\sigma}^+ [S, \tilde{c}_{k'\sigma}] + \dots \\ &= \tilde{c}_{k\sigma} - u_k \left[ \tilde{c}_{d\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} - \frac{1}{3!} \gamma^2 \tilde{c}_{d\sigma} - \frac{1}{4!} \gamma^2 \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} + \dots \right] \\ &= \tilde{c}_{k\sigma} - u_k \left[ \tilde{c}_{d\sigma} \left( 1 - \frac{1}{3!} \gamma^2 + \dots \right) + \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{4!} \gamma^2 + \dots \right) \right] \\ &= \tilde{c}_{k\sigma} - u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{d\sigma} + \frac{\cos \gamma - 1}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} \end{aligned}$$

$$c_{k\sigma} = \tilde{c}_{k\sigma} + \frac{\cos \gamma - 1}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} - u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{d\sigma}$$

(21)

Sada je problem što  $c_{d\sigma}$  ovisi o  $\tilde{c}_{k\sigma}$  i  $c_{k\sigma}$  ovisi o  $\tilde{c}_{d\sigma}$  pa ih želimo izolirati i dovesti do toga da se pokrate.

$$\begin{aligned} c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} &= \left( \tilde{c}_{k\sigma}^+ + \frac{\cos \gamma - 1}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma}^+ - u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \right) \times \\ &\quad \times \left( \tilde{c}_{k\sigma} + \frac{\cos \gamma - 1}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma} - u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{d\sigma} \right) \end{aligned}$$

Zbog pojednostavljenja, pišu se samo mješoviti članovi oblika  $c_{d\sigma}^{(+)} c_{k\sigma}^{(+)}$  te se dobije

$$c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} = -u_k \frac{\sin \gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - u_k^2 \frac{\cos \gamma - 1}{\gamma^2} \frac{\sin \gamma}{\gamma} \sum_{k'} u_{k'}^+ \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.} + \text{ostatak}$$

Naravno, vrijedi da je  $n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}$  i time je riješen član iz hamiltonijana (3)  $H_c$ .

$$c_{d\sigma}^+ c_{d\sigma} = \left( \tilde{c}_{d\sigma}^+ \cos\gamma + \sum_k u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \right) \times \left( \tilde{c}_{d\sigma} \cos\gamma + \sum_k u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k\sigma} \right)$$

$$n_{d\sigma} = \frac{\sin\gamma}{\gamma} \cos\gamma \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.} + \text{ostatak}$$

Ovime je riješen član iz hamiltonijana (3)  $H_i$  i još preostaje je riješiti produkt operatora iz hibridizacijskog člana kako bi hamiltonijan bio potpun.

$$c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} = \left( \tilde{c}_{k\sigma}^+ + \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'} c_{k'\sigma}^+ - u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \right) \times$$

$$\times \left( \tilde{c}_{d\sigma} \cos\gamma + \sum_{k'} u_{k'} \frac{\sin\gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k'\sigma} \right)$$

$$c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} = \cos\gamma \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} \cos\gamma u_k \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{k'\sigma}$$

$$+ \text{H.c.}$$

$$c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} = \cos\gamma \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} \cos\gamma u_k \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} u_k \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma}$$

$$+ \text{H.c.}$$

Sada pojedini članovi hamiltonijana (3) izgledaju ovako:

$$H_c = - \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - u_k^2 E_{k\sigma} \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} \frac{\sin\gamma}{\gamma} \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}$$

$$= \sum_{k\sigma} \left[ -E_{k\sigma} u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} - Z \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma} \sin\gamma u_k \right] \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}$$

$$= \sum_{k\sigma} -u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} [E_{k\sigma} + Z(\cos\gamma - 1)] \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}$$

$$\begin{aligned}
H_i &= E_d \sum_{\sigma} \frac{\sin\gamma}{\gamma} \cos\gamma \sum_{k'} u_{k'} \tilde{c}_{k'\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.} \\
&= \sum_{k\sigma} u_k \frac{\sin\gamma}{\gamma} \cos\gamma E_d \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{ci} &= \sum_{k\sigma} g_k \cos\gamma \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} \cos\gamma \sum_{k'} g_{k'} u_{k'} \sum_{k\sigma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} - \\
&\quad - \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} \sum_{k'} g_{k'} u_{k'} \sum_{k\sigma} \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.} \\
&= \sum_{k\sigma} \left[ g_k \cos\gamma + u_k \left( \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma} \cos\gamma - \frac{\sin^2\gamma}{\gamma} \right) T \right] \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}
\end{aligned}$$

Korištene su supstitucije:

$$T = \frac{1}{\gamma} \sum_k u_k g_k \quad \text{i} \quad Z = \frac{1}{\gamma^2} \sum_k u_k^2 E_k$$

Zbroje se sva tri člana i hamiltonijan (3) nakon transformacije je

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{k\sigma} \left[ u_k \left( -\frac{\sin\gamma}{\gamma} E_{k\sigma} - \frac{\sin\gamma(\cos\gamma - 1)}{\gamma} Z + \frac{\sin\gamma \cos\gamma}{\gamma} E_d + \frac{\cos\gamma - 1}{\gamma^2} \cos\gamma T - \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} T \right) \right. \\
&\quad \left. + g_k \cos\gamma \right] \tilde{c}_{k\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} + \text{H.c.}
\end{aligned} \tag{22}$$

Dio unutar uglate zagrade hamiltonijana (22) je koeficijent za  $c_k^+ c_d$  iz hamiltonijana (3), odnosno, hibridizacijskog člana koji se želi poništiti pa se dio iz zagrade izjednači s nulom.

$$\begin{aligned}
\frac{u_k}{\gamma} [-\sin\gamma E_k - \sin\gamma \cos\gamma Z + \sin\gamma Z + \sin\gamma \cos\gamma E_d + \cos^2\gamma T - \cos\gamma T - \sin^2\gamma T] + g_k \cos\gamma \\
= 0
\end{aligned} \tag{23}$$

Sada dobivenu jednadžbu cijelu pomnožimo s  $u_k$  i sumiramo po  $k$  pa se dobije:

$$T(\cos^2\gamma - \sin^2\gamma) + \sin\gamma \cos\gamma (E_d - Z) + \sin\gamma Z - \sin\gamma Z - \cos\gamma T + \cos\gamma T = 0$$

Nakon što se pokrate članovi koji mogu, ostane samo

$$T(\cos^2\gamma - \sin^2\gamma) + \sin\gamma\cos\gamma(E_d - Z) = 0$$

$$T(1 - \text{tg}^2\gamma) + \text{tg}\gamma(E_d - Z) = 0$$

(24)

U jednadžbu (23), umjesto uglate zagrade, uvrstimo izraz (24)

$$\frac{u_k}{\gamma} [T(1 - \text{tg}^2\gamma) + \text{tg}\gamma(E_d - Z)] = -g_k \cos\gamma$$

$$\frac{u_k}{\cos\gamma} [T(1 - \text{tg}^2\gamma) + \text{tg}\gamma(E_d - Z)] = \gamma g_k$$

$$u_k T + \text{tg}\gamma(E_k - Z)u_k = \gamma g_k$$

Na ovaj način izrazi se  $u_k$  preko  $Z$ .

$$u_k = \frac{\gamma g_k}{T + \text{tg}\gamma(E_k - Z)}$$

(25)

No, to još uvijek nije dovoljno dobro jer je cilj  $u_k$  izraziti preko energije nečistoće (u novom modelu)  $E_i$ .

Dalje, može se zapisati

$$n_{k\sigma} = u_k^2 \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} \tilde{c}_{d\sigma}^+ \tilde{c}_{d\sigma} = u_k^2 \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} \tilde{n}_{d\sigma}$$

pa se član hamiltonijana (3)  $H_c$  može zapisati i na sljedeći način

$$H_c = \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} u_k^2 \frac{\sin^2\gamma}{\gamma^2} \tilde{n}_{d\sigma} = \sin^2\gamma Z \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma}$$

Veza između  $n_{d\sigma}$  i  $\tilde{n}_{d\sigma}$  je:  $n_{d\sigma} = \cos^2\gamma \tilde{n}_{d\sigma}$  pa član hamiltonijana (3)  $H_i$  glasi

$$H_i = E_d \cos^2\gamma \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma}$$

I treba još izraziti i član  $H_{ci}$ :

$$c_{k\sigma}^+ c_{d\sigma} = -\frac{\sin\gamma\cos\gamma}{\gamma} u_k \tilde{n}_{d\sigma}$$



$$\begin{aligned}
H_{ci} &= \sum_{k\sigma} -g_k \frac{\sin\gamma \cos\gamma}{\gamma} u_k \tilde{n}_{d\sigma} \\
&= -T \sin\gamma \cos\gamma \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} + \text{H.c.} \\
&= -2T \sin\gamma \cos\gamma \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma}
\end{aligned}$$

Sada cijeli hamiltonijan glasi

$$\begin{aligned}
H &= \sin^2\gamma Z \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} + E_d \cos^2\gamma \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} - 2T \sin\gamma \cos\gamma \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} \\
&= (\sin^2\gamma Z + E_d \cos^2\gamma - 2T \sin\gamma \cos\gamma) \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma} \\
&= \cos^2\gamma (\text{tg}^2\gamma Z + E_d - 2T \text{tg}\gamma) \sum_{\sigma} \tilde{n}_{d\sigma}
\end{aligned}$$

Dio ispred sume odgovara energiji nečistoće u novom modelu.

$$E_i = \cos^2\gamma (\text{tg}^2\gamma Z + E_d - 2T \text{tg}\gamma)$$

$$E_i = \frac{\text{tg}^2\gamma Z - 2T \text{tg}\gamma + E_d}{1 + \text{tg}^2\gamma}$$

(26)

Razlomak se proširi

$$\begin{aligned}
E_i &= \frac{\text{tg}^2\gamma Z - \text{tg}^2\gamma E_d + \text{tg}^2\gamma E_d - 2T \text{tg}\gamma + E_d}{1 + \text{tg}^2\gamma} \\
&= \frac{\text{tg}^2\gamma (Z - E_d) - 2T \text{tg}\gamma + E_d (1 + \text{tg}^2\gamma)}{1 + \text{tg}^2\gamma}
\end{aligned}$$

Iskoristi se izraz (24) kako bi se razlomak još više uljepšao pa se dobije

$$\begin{aligned}
E_i &= \frac{\text{tg}\gamma (T(1 - \text{tg}^2\gamma)) - 2T \text{tg}\gamma}{1 + \text{tg}^2\gamma} + E_d \\
&= \frac{T(\text{tg}\gamma - \text{tg}^3\gamma - 2\text{tg}\gamma)}{1 + \text{tg}^2\gamma} + E_d \\
&= -T \frac{\text{tg}\gamma + \text{tg}^3\gamma}{1 + \text{tg}^2\gamma} + E_d
\end{aligned}$$

I na kraju, najjednostavnije zapisano, energija nečistoće je

$$E_i = -T \operatorname{tg} \gamma + E_d \quad (27)$$

Ponovo se iskoristi izraz (24) kako bi se dobio konačni izraz za  $u_k$  preko energije nečistoće.

$$T - Z \operatorname{tg} \gamma = -\operatorname{tg} \gamma E_i$$

$$u_k = \frac{\gamma g_k}{T - Z \operatorname{tg} \gamma + \operatorname{tg} \gamma E_i} = \frac{\gamma g_k}{\operatorname{tg} \gamma (E_k - E_i)}$$

(28)

U članku [4] je još uvedeno  $M' = \operatorname{tg}^2 \gamma$ . To se može jer je zadano

$$M(E_i) = \sum_k g_k^2 (E_i - E_k)^{-1} \quad \text{i} \quad M' = -\left. \frac{dM(E)}{dE} \right|_{E=E_i}$$

$$M' = \sum_k \frac{g_k^2}{(E_i - E_k)^2}$$

Dobiveni izraz za  $u_k$  iz jednadžbe (28) se kvadrira:

$$u_k^2 = \frac{\gamma^2}{\operatorname{tg}^2 \gamma} \frac{g_k^2}{(E_k - E_i)^2}$$

Iduće, cijeli izraz se sumira po  $k$  te se dobije

$$\gamma^2 = \frac{\gamma^2}{\operatorname{tg}^2 \gamma} \sum_k \frac{g_k^2}{(E_k - E_i)^2}$$

$$\operatorname{tg}^2 \gamma = \sum_k \frac{g_k^2}{(E_k - E_i)^2} = \sum_k \frac{g_k^2}{(E_i - E_k)^2} = M'$$

$u_k$  se onda zapiše ovako:

$$u_k = \frac{\arctg M'^{1/2}}{M'^{1/2}} \frac{g_k}{E_k - E_i}$$

(29)

## B Dodatak 2

Za ovaj dio izvoda koriste se Greenove funkcije pomoću kojih se može dobiti spektralna funkcija preko koje se onda može odrediti gustoća stanja danog sustava. Cilj je dobiti spektralnu funkciju i opisati nečistoću preko gustoće stanja.

Definirana je Greenova funkcija

$$G_{kk'}^\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \ll d_{k'\sigma}(t); d_{k\sigma}^+(0) \gg e^{i\omega t} \frac{dt}{2\pi} \quad (30)$$

gdje  $d_{k\sigma}^+(0)$  predstavlja nastajanje čestice u  $k$ -tom stanju d vrpce u trenutku  $t = 0$ , a  $d_{k'\sigma}(t)$  micanje te čestice u nekom kasnijem trenutku  $t$ . [3]

Koristeći Zubarevu notaciju [6] može se zapisati i kompaktnije:

$$G_{kk'}^\sigma(\omega) = \ll d_{k'\sigma}; d_{k\sigma}^+ \gg$$

pa napisati jednadžba gibanja

$$[\omega - \epsilon_d(k)]G_{kk'}^\sigma(\omega) = \langle [d_{k'\sigma}, d_{k\sigma}^+] \rangle + \ll [H, d_{k'\sigma}]; d_{k\sigma}^+ \gg \quad (31)$$

$H$  se odnosi na hamiltonijan (13),  $[d_{k'\sigma}, d_{k\sigma}^+] = \delta_{kk'}$ , a  $[H, d_{k'\sigma}]$  treba riješiti.

$$\begin{aligned} [H, d_{k'\sigma}] &= \epsilon_d(k)d_{k\sigma} + U_{fd} \left( \sum_{\sigma'} f_{\sigma'}^+ f_{\sigma'} \right) \sum_{k''} d_{k''\sigma} \\ &= \epsilon_d(k)d_{k\sigma} + U_{fd} \hat{N}_f \sum_{k''} d_{k''\sigma} \end{aligned}$$

Koristi se supstitucija  $\hat{N}_f = \sum_{\sigma'} f_{\sigma'}^+ f_{\sigma'}$ .

Sad se dobije

$$[\omega - \epsilon_d(k)]G_{kk'}^\sigma(\omega) = \delta_{kk'} + U_{fd} \sum_{k''} \ll \hat{N}_f d_{k''\sigma}; d_{k\sigma}^+ \gg$$

$\ll \hat{N}_f d_{k''\sigma}; d_{k\sigma}^+ \gg$  je nova funkcija za koju treba odrediti jednadžbu gibanja.

$$[\omega - \epsilon_d(k)] \ll \hat{N}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \gg = \langle [\hat{N}_f d_{k''\sigma}, d_{k\sigma}^+] \rangle + \langle \langle [H, \hat{N}_f d_{k''\sigma}] : d_{k\sigma}^+ \rangle \rangle$$

$$\langle [\hat{N}_f d_{k''\sigma}, d_{k\sigma}^+] \rangle = N_f \delta_{kk''} \text{ jer je } \langle \hat{N}_f \rangle = N_f, \text{ a } [H, \hat{N}_f d_{k''\sigma}] \text{ treba riješiti.}$$

Koristi se komutacijsko pravilo

$$\begin{aligned} [A, BC] &= ABC - BCA \\ &= \{A, B\}C - BAC - B\{C, A\} + BAC \\ &= \{A, B\}C - B\{A, C\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [H, \hat{N}_f d_{k''\sigma}] &= [H, \hat{N}_f] d_{k''\sigma} + \hat{N}_f [H, d_{k''\sigma}] \\ &= \epsilon_d(k) \hat{N}_f d_{k\sigma} + U_{fd} \hat{N}_f^2 \sum_{k''} d_{k''\sigma} \end{aligned}$$

$[H, \hat{N}_f] = 0$  zato što je  $\hat{N}_f$  operator broja koji komutira s  $H$  pa to daje nulu.

Operator  $\hat{N}_f^2$  može se raspisati na sljedeći način:

$$\begin{aligned} \hat{N}_f^2 &= \left( \sum_{\sigma} f_{\sigma}^+ f_{\sigma} \right)^2 = (\hat{N}_{f\uparrow} + \hat{N}_{f\downarrow})^2 = \hat{N}_{f\uparrow}^2 + 2\hat{N}_{f\uparrow}\hat{N}_{f\downarrow} + \hat{N}_{f\downarrow}^2 \\ &= \hat{N}_{f\uparrow} + \hat{N}_{f\downarrow} + 2\hat{N}_{f\uparrow}\hat{N}_{f\downarrow} = \hat{N}_f + 2\hat{N}_{f\uparrow}\hat{N}_{f\downarrow} \\ &= \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^+ f_{\sigma} + f_{\sigma}^+ f_{\sigma} f_{-\sigma}^+ f_{-\sigma}) \end{aligned}$$

Napravi se još jedna supstitucija  $\hat{D}_f = f_{\uparrow}^+ f_{\uparrow} f_{\downarrow}^+ f_{\downarrow}$ , odnosno  $2\hat{D}_f = \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^+ f_{\sigma} f_{-\sigma}^+ f_{-\sigma})$ , tako da se može zapisati

$$\hat{N}_f^2 = \hat{N}_f + 2\hat{D}_f$$

Sad se vratimo na rješavanje jednadžbe

$$\begin{aligned} [\omega - \epsilon_d(k)] \ll \hat{N}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \gg \\ = N_f \delta_{kk''} + U_{fd} \sum_{k''} (\langle \langle \hat{N}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \rangle \rangle + 2 \ll \hat{D}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \gg) \end{aligned}$$

Za  $\langle \langle \hat{D}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \rangle \rangle$  također treba odrediti jednadžbu gibanja.

$$[\omega - \epsilon_d(k)] \langle \langle \hat{D}_f d_{k''\sigma} : d_{k\sigma}^+ \rangle \rangle = D_f \delta_{k''k} + \langle \langle [H, \hat{D}_f d_{k''\sigma}] : d_{k\sigma}^+ \rangle \rangle$$

$$[H, \widehat{D}_f d_{k''\sigma}] = [H, \widehat{D}_f] d_{k''\sigma} + \widehat{D}_f [H, d_{k''\sigma}]$$

Ovdje je ponovo, kao i sa  $\widehat{N}_f$ ,  $[H, \widehat{D}_f] = 0$ .

$$[H, \widehat{D}_f d_{k''\sigma}] = \epsilon_d(k) \widehat{D}_f d_{k\sigma} + U_{fd} \widehat{D}_f \widehat{N}_f \sum_{k''} d_{k''\sigma}$$

$\widehat{D}_f \cdot \widehat{N}_f = f_{\uparrow}^+ f_{\uparrow} f_{\downarrow}^+ f_{\downarrow} \cdot (\widehat{N}_{f\uparrow} + \widehat{N}_{f\downarrow})$ , a zbog idempotencije broja elektrona na lokaliziranom nivou vrijedi da je  $f_{\sigma}^+ f_{\sigma} f_{\sigma}^+ f_{\sigma} = f_{\sigma}^+ f_{\sigma}$  (što je ujedno i svojstvo koje zatvara jednadžbe gibanja) pa se može pisati  $\widehat{D}_f \cdot \widehat{N}_f = 2\widehat{D}_f$ .

$$[H, \widehat{D}_f d_{k''\sigma}] = \epsilon_d(k) \widehat{D}_f d_{k\sigma} + 2U_{fd} \widehat{D}_f \sum_{k''} d_{k''\sigma}$$

$$[\omega - \epsilon_d(k)] \langle\langle \widehat{D}_f d_{k''\sigma}; d_{k\sigma}^+ \rangle\rangle = D_f \delta_{k''k} + 2U_{fd} \sum_{k''} \langle\langle \widehat{D}_f d_{k''\sigma}; d_{k\sigma}^+ \rangle\rangle$$

Sada primijetimo da je  $\langle\langle \widehat{D}_f d_{k''\sigma}; d_{k\sigma}^+ \rangle\rangle$  jednako korelacijskoj funkciji  $H_{kk'}$  pa dobivenu jednadžbu gibanja možemo okrenuti i zapisati na drugi način.

$$H_{kk'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} H_{k''k'}$$

$$H_{k''k'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k'')} \delta_{k''k'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k'')} \sum_{k'''} H_{k'''k'}$$

$$H_{kk'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} \left[ \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k'')} \delta_{k''k'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k'')} \sum_{k'''} H_{k'''k'} \right]$$

$$= \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \cdot \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k')} + \frac{(2U_{fd})^2}{\omega - \epsilon_d(k)} \times$$

$$\times \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k'')} \sum_{k'''} \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k''')} \delta_{k'''k'} + \dots$$

$$= \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \left[ \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k')} + (2U_{fd})^2 \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k'')} + \dots \right]$$

$$H_{kk'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \left[ \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k')} \cdot \frac{1}{1 - 2U_{fd} \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k'')}} \right]$$

Definirana je još i funkcija  $F_{kk'}$  koja opisuje korelaciju dviju čestica.

$$F_{kk'} = \langle\langle \hat{N}_f d_{k\sigma} : d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle$$

$$\begin{aligned} [\omega - \epsilon_d(k)]F_{kk'} &= \langle\langle \hat{N}_f d_{k\sigma} : d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle + \langle\langle [H, \hat{N}_f d_{k\sigma}] : d_{k'\sigma}^+ \rangle\rangle \\ &= N_f \delta_{kk'} + U_{fd} \sum_{k''} (F_{k''k'} + 2H_{k''k'}) \end{aligned}$$

Dalje rješavamo istim pristupom kao i za  $H_{kk'}$ .

$$\begin{aligned} F_{kk'} &= \frac{N_f \delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} [2H_{k'k''} + \frac{N_f \delta_{k'k''}}{\omega - \epsilon_d(k'')}] \\ &\quad + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k'')} \sum_{k'''} [2H_{k'k'''} + \frac{N_f \delta_{k'k'''}}{\omega - \epsilon_d(k''')} + \dots] \\ F_{kk'} &= \frac{N_f \delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} 2H_{k'k''} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \\ &\quad + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k'')} \sum_{k'''} 2H_{k'k'''} \\ &\quad + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \sum_{k''} \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k'')} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} + \dots \end{aligned}$$

Uvede se supstitucija  $\tilde{H}_{k'} = \sum_{k'''} 2H_{k'k''}$ .

$$\begin{aligned} F_{kk'} &= \frac{N_f \delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{1}{1 - U_{fd} \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k'')}} \\ &\quad + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \tilde{H}_{k'} \frac{1}{1 - U_{fd} \sum_{k''} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k'')}} \end{aligned}$$

Uvede se još jedna supstitucija

$$S(\omega) = \sum_k \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)}$$

koja se iskoristi i za  $H_{kk'}$  i za  $F_{kk'}$ .

$$H_{kk'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \left[ \delta_{kk'} + \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{1}{1 - 2S(\omega)} \right]$$

$$F_{kk'} = \delta_{kk'} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{1}{1 - S(\omega)} + \frac{U_{fd} \tilde{H}_{k'}}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{1}{1 - S(\omega)}$$

Dalje, izrazi se umnožak  $U_{fd} \tilde{H}_{k'}$  koji se onda vrati u izraz za  $F_{kk'}$ .

$$\begin{aligned} U_{fd} \cdot 2\tilde{H}_{k'} &= 2U_{fd} \sum_k H_{kk'} \\ &= 2U_{fd} \sum_k \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \delta_{kk'} + 2U_{fd} \sum_k \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{2U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{1}{1 - 2S(\omega)} \\ &= \frac{2U_{fd} D_f}{\omega - \epsilon_d(k')} + \frac{2U_{fd} D_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{2S(\omega)}{1 - 2S(\omega)} \end{aligned}$$

Sada  $F_{kk'}$  izgleda ovako:

$$\begin{aligned} F_{kk'} &= \delta_{kk'} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{U_{fd}}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{1}{1 - S(\omega)} \\ &\quad + 2U_{fd} D_f \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{1}{1 - S(\omega)} \left[ \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} + \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{S(\omega)}{1 - 2S(\omega)} \right] \end{aligned}$$

Pa je

$$\begin{aligned} \sum_k F_{kk'} &= \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k)} + \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{S(\omega)}{1 - S(\omega)} + \frac{2D_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{S(\omega)}{1 - S(\omega)} \\ &\quad + \frac{2D_f}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{S(\omega)}{1 - S(\omega)} \frac{S(\omega)}{1 - 2S(\omega)} \end{aligned}$$

Uvedu se supstitucije  $\tilde{F}_{k'} = \frac{N_f}{\omega - \epsilon_d(k')}$  i  $\tilde{D}_{k'} = \frac{D_f}{\omega - \epsilon_d(k')}$ .

Vrijedi  $\frac{S}{1-S} = \frac{1}{1-S} - 1$  i  $\frac{1}{(1-S)(1-2S)} = -\frac{1}{1-S} + \frac{2}{1-2S}$  pa koristeći ta svojstva zajedno sa supstitucijom dobije se

$$\begin{aligned} \sum_k F_{kk'} &= \tilde{F}_{k'} + \tilde{F}_{k'} \left( \frac{1}{1 - S(\omega)} \right) + 2\tilde{D}_{k'} \left( \frac{1}{1 - S(\omega)} \right) + 2\tilde{D}_{k'} \left( \frac{1}{1 - S(\omega)} \right) \frac{1}{1 - 2S(\omega)} \\ &= \frac{\tilde{F}_{k'}}{1 - S(\omega)} + \tilde{D}_{k'} \frac{2S(\omega)}{(1 - S(\omega))(1 - 2S(\omega))} \end{aligned}$$

Ovdje još treba urediti zadnji član.

$$\frac{2S}{(1-S)(1-2S)} = 2S \cdot \left( \frac{A}{1-S} + \frac{B}{1-2S} \right)$$

Da bi ova jednakost vrijedila mora biti zadovoljeno:

$$A(1-2S) + B(1-S) = 1$$

$$A + B = 1$$

$$2A + B = 0$$

Prema tome  $A = -1$ ,  $B = 2$  pa vrijedi

$$\begin{aligned} \frac{2S}{(1-S)(1-2S)} &= 2S \left( \frac{-1}{1-S} + \frac{2}{1-2S} \right) = 2 \left( -\frac{S}{1-S} + \frac{2S}{1-2S} \right) \\ &= -2 \left( \frac{1}{1-S} - 1 \right) + 2 \left( \frac{1}{1-2S} - 1 \right) \\ &= \frac{2}{1-2S} - \frac{2}{1-S} \end{aligned}$$

Sada se to iskoristi u izrazu za  $\sum_k F_{kk'}$  i konačno se dobije

$$\sum_k F_{kk'} = \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{N_f - 2D_f}{1 - S(\omega)} + \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} \frac{2D_f}{1 - 2S(\omega)}$$

Preostaje još vratiti se unatrag kako bi se dobio izraz Greenove funkcije pa ona bude

$$G_{kk'}^\sigma(\omega) = \frac{\delta_{kk'}}{\omega - \epsilon_d(k)} + U_{fd} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k)} \frac{1}{\omega - \epsilon_d(k')} \left[ \frac{N_f - 2D_f}{1 - S(\omega)} + \frac{2D_f}{1 - 2S(\omega)} \right]$$

(32)

$S(\omega)$  je ovdje spektralna funkcija nečistoće prema Hewson-Riseborough. [3]



## Literatura

- [1] Anderson, P. W. Localized Magnetic States in Metals // Phys. Rev. Vol. 124, 1 (1961), str. 41-53
- [2] Bourbaki, N. Lie Groups and Lie Algebras, Part I. Hermann and Addison-Wesley, Paris and Reading, (1975), zadaci za poglavlje II §6.
- [3] Hewson, A. C.; Riseborough, P. S. An exact limit of a local mixed valence model // Solid State Communications. Vol. 22 (1977), str. 379-382
- [4] Kikoin, K. A.; Flerov, V. N. Electron structure and distribution function of localized states in the Anderson model. The dielectric phase. // Zh. Eksp. Teor. Fi. Vol. 77 (1979), str. 1062-1075
- [5] Scalettar, R. T. An Introduction to the Hubbard Hamiltonian. // Quantum Materials: Experiments and Theory : Lecture Notes of the Autumn School on Correlated Electrons 2016 / Eva Pavarini, Erik Koch, Jeroen van den Brink, and George Sawatzky (Eds.), str. 121-149
- [6] Zubarev, D. N. Double-time Green functions in statistical physics // Sov. Phys. Usp. Vol. 3, (1960), str. 320–345