

## Załącznik 2.: Autoreferat

### 1 Imię i Nazwisko

Krzysztof Wohlfeld

### 2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- (a) Magister fizyki teoretycznej: Uniwersytet Jagielloński, Kraków, czerwiec 2005 (z wyróżnieniem). Praca magisterska pt. „Double exchange model for degenerate  $t_{2g}$  orbitals” (promotor: prof. Andrzej M. Oleś).
- (b) Doktor nauk fizycznych: Uniwersytet Jagielloński, Kraków, czerwiec 2009 (z wyróżnieniem). Praca doktorska pt. „Beyond the standard  $t$ - $J$  model” (promotor: prof. Andrzej M. Oleś).

### 3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych:

- (a) Postdoc w grupie prof. Jeroen van den Brinka w Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW); październik 2009 - październik 2012; od maja 2010 do maja 2012 w ramach stypendium fundacji Aleksandra von Humboldta.
- (b) Postdoc w grupie prof. Thomasa P. Devereaux w Stanford Institute for Materials and Energy Sciences (joint institute of Stanford University and SLAC National Accelerator Laboratory); listopad 2012 - luty 2015.
- (c) Adiunkt w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej Instytutu Fizyki Teoretycznej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (od lutego 2015).

### 4 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

- (a) Tytuł osiągnięcia naukowego / artystycznego

cykl publikacji: „Propagacja orbitonu w antyferromagnetyku”

- (b) (autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

- [H1] **K. Wohlfeld**, M. Daghofer, S. Nishimoto, G. Khaliullin, J. van den Brink, „Intrinsic Coupling of Orbital Excitations to Spin Fluctuations in Mott Insulators”, *Physical Review Letters* **107**, 147201 (2011).
- [H2] J. Schlappa, **K. Wohlfeld**, K. J. Zhou, M. Mourigal, M. W. Haverkort, V. N. Strocov, L. Hozoi, C. Monney, S. Nishimoto, S. Singh, A. Revcolevschi, J.-S. Caux, L. Patthey, H. M. Ronnow, J. van den Brink, T. Schmitt, „Spin-Orbital Separation in the quasi 1D Mott-insulator  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ”, *Nature* **485**, 82 (2012).
- [H3] **K. Wohlfeld**, M. Daghofer, G. Khaliullin, J. van den Brink, „Dispersion of orbital excitations in 2D quantum antiferromagnets”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012168 (2012).
- [H4] **K. Wohlfeld**, S. Nishimoto, M. W. Haverkort, J. van den Brink, „Microscopic origin of spin-orbital separation in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ”, *Physical Review B* **88**, 195138 (2013).
- [H5] V. Bisogni, **K. Wohlfeld**, S. Nishimoto, C. Monney, J. Trinckauf, K.J. Zhou, R. Kraus, K. Koepf, C. Sekar, V. Strocov, B. Buchner, T. Schmitt, J. van den Brink, J. Geck, „Orbital Control of Effective Dimensionality: From Spin-Orbital Fractionalization to Confinement in the Anisotropic Ladder System  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ”, *Physical Review Letters* **114**, 096402 (2015).
- [H6] C.-C. Chen, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, **K. Wohlfeld**, „Fractionalization, entanglement, and separation: understanding the collective excitations in a spin-orbital chain”, *Physical Review B* **91**, 165102 (2015).

- [H7] **K. Wohlfeld**, C.-C. Chen, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, „Spin chain in magnetic field: limitations of the large-N mean-field theory”, *Acta Physica Polonica A* **127**, 201 (2015).
- [H8] E. M. Plotnikova, M. Daghofer, J. van den Brink, **K. Wohlfeld**, „Jahn-Teller effect in systems with strong on-site spin-orbit coupling”, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 106401 (2016).

(c) Omówienie celu naukowego/ artystycznego ww. pracy / prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

**Przedmowa: oddziałujące wzbudzenia kolektywne**

Na początku lat 70. ubiegłego wieku P. Anderson zasugerował, że układ składający się z wielu oddziałujących ze sobą cząstek (np. elektronów, atomów, molekuł) przedstawia zupełnie inne cechy niż tworzące go cząstki – co zostało podsumowane słynną maksymą „more is different” [1]. Prawdopodobnie najsłynniejszą realizacją tej idei jest koncepcja *porządku i wzbudzeń kolektywnych*: okazuje się, że w wielu przypadkach w materii skondensowanej stan podstawowy układu wykazuje porządek, a jego niskoenergetyczne stany wzbudzone można opisać jako układy nieoddziałujących kwazicząstek, tzw. wzbudzeń kolektywnych [2]. Bodaj najbardziej oczywistym przykładem realizacji tej koncepcji są kryształy, składające się z regularnie ułożonych atomów, tworzących tzw. siatkę krystaliczną i w związku z tym wykazujące uporządkowany stan podstawowy. Z kolei niskoenergetyczne stany wzbudzone kryształu można najłatwiej zrozumieć opisując je za pomocą kolektywnych drgań wszystkich atomów znajdujących się w kryształce – tzw. fononów.

Szczególnie osobliwe przykłady realizacji powyższych koncepcji można znaleźć w tzw. silnie skorelowanych układach elektronowych, czyli w kryształach wykazujących lokalne, ale nad wyraz silne, oddziaływania pomiędzy elektronami walencyjnymi. Takie silnie skorelowane układy elektronowe są typowe dla związków metali przejściowych (zazwyczaj tlenków, ale też np. fluorków) posiadających głębokie potencjały sieciowe [3]. Aczkolwiek związki te są bardzo różnorodne, łączy je jednak to, że dobrze znane własności pojedynczego elektronu, takie jak na przykład ładunek elektryczny lub spinowy moment pędu, mogą sprawiać wrażenie jakby istniały samodzielnie [2,4]. Oznacza to, że kolektywne wzbudzenia istniejące w tych układach elektronowych mogą, przykładowo, nie posiadać ładunku a jedynie spinową liczbę kwantową.

Taką ciekawą fizykę można zaobserwować w jednej z najlepiej zbadanych klas związków metali przejściowych – niedomieszkowanych kwazi-dwuwymiarowych (kwazi-2D) tlenkach miedzi ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CaCuO}_2$ , itp.). W tym przypadku oddziaływania elektron-elektron, opisywane na przykład Hamiltonianem Hubbarda na sieci kwadratowej [5], są tak silne, że powodują one lokalizacje elektronów walencyjnych na jonach miedzi, prowadząc do stanu podstawowego będącego izolatorem Motta<sup>1</sup>. Tym niemniej, o ile tylko pozwala na to zakaz Pauliego, pewne, „wirtualne”, ruchy elektronów są nadal dozwolone w tych układach. Powodują one powstanie efektywnych oddziaływań, tzw. wymiany spinowej (*spin exchange*) [2,4], pomiędzy spinami elektronów zlokalizowanymi na nieodległych od siebie jonach miedzi. Oddziaływania te mogą być modelowane przez hamiltoniany typu Heisenberga [3,7]. Ich stan podstawowy na sieci kwadratowej wykazuje dalekozasięgowy porządek antyferromagnetyczny (AF), a niskoenergetyczne stany wzbudzone można dość dobrze opisać przy pomocy nieoddziałujących kwazicząstek będących bozonami (tzw. magnony) [4]. Okazuje się, że dyspersja wzbudzeń magnetycznych, wyliczona z modelu typu Heisenberga i przy założeniu braku oddziaływania pomiędzy magnonami, bardzo dobrze zgadza się z tą, która została zmierzona eksperymentalnie [7–9].

To, że niskoenergetyczne stany wzbudzone niedomieszkowanych tlenków miedzi mogły zostać opisane używając nieoddziałującej teorii (*vide* dyskusja powyżej), stanowi dość wyjątkową sytuację. Z reguły silnie skorelowane układy nie dają się sprowadzić do tak prostej sytuacji a ich spektrum stanów własnych pozostaje nieznanne. W szczególności dotyczy to tzw. problemu „high-Tc”, czyli próby zrozumienia przyczyny występowania nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w domieszkowanych tlenkach miedzi [3,5]. W tym przypadku wydaje się, że, pomimo ponad trzydziestu lat intensywnych badań, nawet natura samego stanu podstawowego układu nie została jak dotąd dobrze poznana. Używając słów J. Zaanena można stwierdzić, że stan podstawowy takiego układu to silnie oddziałująca „zupa kwantowa” wykazująca „(...) simple yet mysterious properties such as the ‘local quantum criticality’ (...)” [10].

W niniejszym opisie cyklu publikacji zatytułowanym „Propagacja orbitonu w antyferromagnetyku” zamierzamy zmierzyć się z problemem, który leży pomiędzy tymi dwoma skrajnymi przypadkami, wymienionymi powyżej. Jak się okaże, będzie to wymagało zajęcia się zagadnieniem, które jest znacznie prostsze niż problem „silnie oddziałującej zupy kwantowej”. Z drugiej strony jednak, problem ten będzie zdecydowanie bardziej złożony niż wymieniony powyżej przypadek nieoddziałujących magnonów. Jak to zostanie dokładniej pokazane poniżej, w celu zrozumienia głównego problemu postawionego w niniejszym opisie cyklu prac, który dotyczy charakteru kolektywnych wzbudzeń orbitalnych (zwanych także orbitonami, patrz rozdział I poniżej) obserwowanych w związkach metali przejściowych, będziemy musieli odejść od koncepcji nieoddziałujących wzbudzeń kolektywnych i zrozumieć co się dzieje, gdy *oddziaływania pomiędzy różnymi rodzajami wzbudzeń kolektywnych nie mogą zostać zaniedbane*.

Opis cyklu prac składa się z dziewięciu rozdziałów. W rozdz. I przedstawiam podstawowe pojęcia i problemy tak zwanej *fizyki orbitalnej*, potrzebne do zdefiniowania głównego zagadnienia omawianego w niniejszym opisie – tzn.

<sup>1</sup>Warto zauważyć, że izolatory Motta można podzielić na dwie rozłączne podklasy [6]: (i) izolatory typu Motta-Hubbarda, (ii) izolatory typu ładunkowego. Tlenki miedzi zaliczają się do tej ostatniej podklasy [3].

propagacji orbitonu w antyferromagnetyku (Rozdz. II). Następnie omawiamy jego rozwiązanie, uzyskane dla tzw. „minimalnego” modelu spinowo-orbitalnego (Rozdz. III-V). Rozdz. VI-VIII pokazują rozwiązania tego zagadnienia dla bardziej realistycznych modeli, które mogą opisywać fizykę obserwowaną w tlenkach metali przejściowych. Na koniec, w rozdz. IX, podsumowuję wyniki i krótko przedstawiam perspektywy możliwych badań w przyszłości.

## I. Wstęp: Czym są orbitony i gdzie je można znaleźć?

Dość często podczas opisywania struktury elektronowej kryształu jedynie *spinowy* moment pędu jest brany pod uwagę. Natomiast kręt *orbitalny*, związany z elektronem walencyjnym poruszającym się w polu centralnym wytworzonym przed jądrem i elektrony rdzeniowe jednego z atomów kryształu, jest często pomijany w takiej analizie. Takie podejście może znaleźć swoje uzasadnienie w przypadku „zwykłych” metali i izolatorów pasmowych. Jednakże, dla tlenków metali przejściowych z kwazi-atomowymi, głębokimi potencjałami sieciowymi, elektrony walencyjne mogą, w przybliżeniu jednoelektronowym, być opisywane przez funkcje falowe typu atomowego, które są numerowane orbitalnymi liczbami kwantowymi [11–13]. W tym przypadku kluczowe pytanie jest następujące: w jakim stopniu niezerowy orbitalny moment pędu wpływa na własności tlenków metali przejściowych, gdy również efekty wielociałowe (korelacje) zostaną wzięte pod uwagę? Poniżej spróbujemy odpowiedzieć na to pytanie, koncentrując naszą uwagę na bodaj najbardziej zbadanym przykładzie materiału z niezaniechanymi orbitalnymi stopniami swobody – fluorku miedzi,  $\text{KCuF}_3$ :

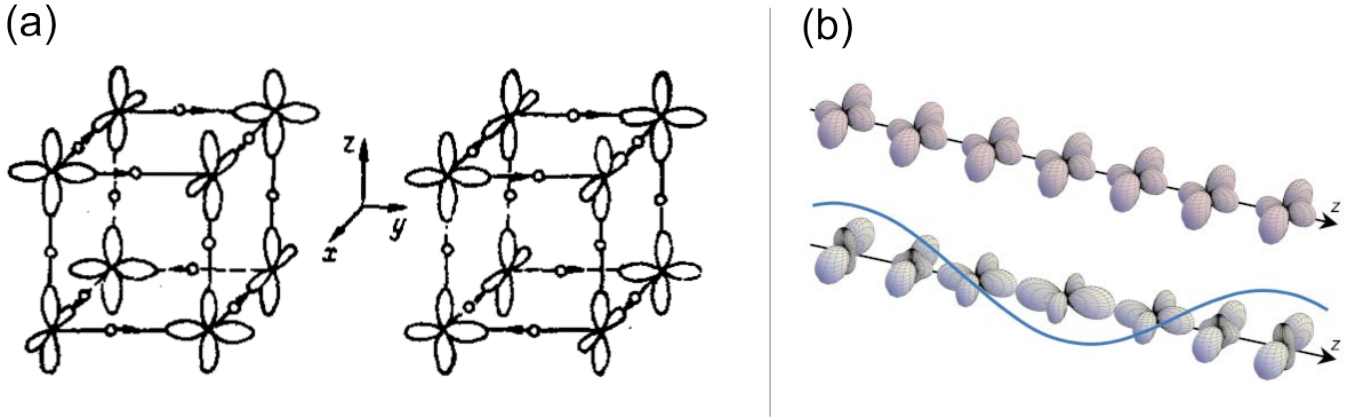
Z pozoru fluorek miedzi o strukturze perowskitu wydaje się wykazywać zbliżone własności do opisanych w przedmowie kwazi-2D tlenków miedzi. W obydwu przypadkach, w przybliżeniu pojedynczego jonu, nominalna wartościowość jonu miedzi wynosi  $II$ , co prowadzi do obsadzenia każdego jonu miedzi przez jedną dziurę w powłoce  $3d$ . Dodając do tego silne oddziaływanie pomiędzy elektronami, obecne w obydwu związkach, można się spodziewać, że trójwymiarowy (3D) model Hubbarda mógłby dobrze opisać tenże fluorek miedzi i otrzymalibyśmy dość podobną fizykę w  $\text{KCuF}_3$  jak i w kwazi-2D tlenkach miedzi: byłby to izolator Motta z towarzyszącym mu AF porządkiem dalekozasięgowym i niskoenergetycznymi wzbudzeniami, które mogłyby być dobrze opisane w „języku” nieoddziałujących magnonów.

Okazuje się jednak, że w rzeczywistości fizyka  $\text{KCuF}_3$  jest zupełnie inna. Jest to spowodowane istnieniem orbitalnych stopni swobody (a ściślej degeneracją orbitalną) w tym układzie. W przeciwieństwie do kwazi-2D tlenków miedzi, z reguły wykazujących tetragonalną symetrię, jony miedzi w  $\text{KCuF}_3$  można uznać za znajdujące się w polu krystalicznym o symetrii kubicznej, utworzonym przez sześć sąsiadujących jonów tlenu. Z tego względu, funkcje falowe  $3d$  są częściowo zdegenerowane. Dwie z nich, mające płaty skierowane w kierunku sąsiednich atomów fluoru, posiadają część kątową opisywaną harmonikami kubicznymi  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$  czyli tzw. orbitalami  $e_g$ . Posiadają one, w języku dziurowym, niższą energię niż trzy pozostałe funkcje falowe (z częścią kątową opisaną tzw. orbitalami  $t_{2g}$ ), których płaty są skierowane najdalej jak to tylko możliwe od sąsiadujących fluorów. Taka degeneracja silnie modyfikuje wielociałową fizykę realizowaną w tym układzie: podczas gdy ładunek jest nadal zlokalizowany, w wyniku silnego odpychania elektronów i współmiernego wypełnienia, wirtualne ruchy elektronów są teraz dopuszczalne pomiędzy stanami z różnymi orbitalnymi i spinowymi liczbami kwantowymi. W związku z tym, zamiast spinowego modelu Heisenberga, efektywny niskoenergetyczny model, często nazywany modelem spinowo-orbitalnym lub Kugla-Chomskiego, zawiera zarówno spinowe jak i orbitalne stopnie swobody [12]. Jego hamiltonian przyjmuje następującą formę:

$$\mathcal{H} = J \sum_{(i,j) \in \Gamma} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + A) (B T_i^z T_j^z + C T_i^x T_j^x + D_\alpha T_i^\alpha + E), \quad (1)$$

gdzie  $J$  jest całką wymiany spinowo-orbitalnej,  $\Gamma = a, b, c$  to trzy kierunki na sieci kubicznej uformowanej przez atomy miedzi, natomiast  $A, B, C, D_\alpha, E$  są stałymi modelu, które zależą od efektywnych całek przeskoju pomiędzy najbliższymi atomami miedzi na sieci kubicznej oraz od stosunku całki wymiany kulombowskiej (oddziaływania Hunda) do całki bezpośredniego oddziaływania kulombowskiego (tj. oddziaływania Hubbarda). Z kolei  $\mathbf{T}_i$  to operator orbitalnego pseudospinu  $T = 1/2$  dla węzła  $i$ . Operator ten jest jednocześnie trzykomponentowym wektorem, o składowych  $T_i^\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), przy czym dwie wartości własne operatora  $T_i^z$  odpowiadają za obsadzenie jednego z dwóch orbitali  $e_g$ , por. [12, 14]. Warto zauważyć, że oddziaływanie pomiędzy orbitalnymi stopniami swobody nie posiada symetrii  $SU(2)$ , co jest spowodowane istnieniem skończonego oddziaływania Hunda oraz różnymi całkami przeskoju pomiędzy poszczególnymi orbitalami. Taka sytuacja jest typowa dla wielu modeli spinowo-orbitalnych [15].

Znalezienie stanu podstawowego modelu opisanego hamiltonianem (1) stanowi trudne zadanie. W rzeczywistości, pomimo 35 lat które minęły od opublikowania przełomowej pracy Kugla i Chomskiego na ten temat, w której to podobne modele po raz pierwszy zostały szerzej opisane [12], pełne poznanie diagramu fazowego ww. modelu nadal pozostaje problemem „otwartym” [16–18]. Jednakże, pewien wgląd w ten model można uzyskać jedynie pojedynczą płaszczyznę (np.  $ab$ ) związku  $\text{KCuF}_3$  oraz przechodząc do bazy utworzonej przez orbitale  $d_{x^2-z^2}$  i  $d_{y^2-z^2}$ , w której to między-orbitalne przeskoiki znikają. W tym przypadku prosta analiza stanów własnych



Rysunek 1: **Wizualizacja przykładowego porządku orbitalnego oraz kolektywnego wzbudzenia orbitalnego (orbitonu)** (a) Szkic dwóch typów porządków orbitalnych występujących w  $\text{KCuF}_3$ , przewidzianych przez model spinowo-orbitalny (1); w płaszczyźnie porządek AO jest uformowany przez alternujące orbitale  $d_{x^2-z^2}$  oraz  $d_{y^2-z^2}$ , natomiast wzdłuż kierunku  $c$  w  $\text{KCuF}_3$  (oznaczonym jako  $z$  na rysunku) porządek ten jest albo typu FO [prawa część panelu (a)] albo AO [lewa część panelu (a)]. (b) Szkic propagacji kolektywnego wzbudzenia orbitalnego (orbitonu) w układzie z porządkiem FO; górny panel pokazuje stan podstawowy wykazujący uporządkowanie FO; dolny panel ukazuje stan z pojedynczym orbitonem posiadającym ustalony pęd (krystaliczny). [Panel (a) wraz z podpisem zaadoptowany z [12]. Panel (b) wraz z podpisem zaadoptowany z [24]]

modelu (1) sugeruje, że stan podstawowy wykazuje porządek spinowo-orbitalny: spiny są ułożone ferromagnetycznie (FM) natomiast orbitale są „alternujące” – jest to alternująco-orbitalny (*alternating-orbital*, AO) porządek<sup>2</sup>, por. rys. 1(a). Z drugiej strony, podobna analiza jak przedstawiona powyżej, ale dla kierunku  $c$  sieci kubicznej, pokazuje, że energie stanu ferroorbitalnego (*ferro-orbital*, FO) oraz stanu AO są takie same, oraz, że w obydwu przypadkach porządek spinowy jest zawsze typu AF. Co ciekawe, taka prosta analiza znajduje potwierdzenie w doświadczeniu: okazuje się, że w przyrodzie istnieją kryształy  $\text{KCuF}_3$  wykazujące zarówno uporządkowanie typu AO jak i FO wzdłuż osi  $c$ , por. rys. 1(a). Niejako na marginesie warto również zaznaczyć, że najprawdopodobniej każdy realistyczny model spinowo-orbitalny, mogący opisać porządek występujący w  $\text{KCuF}_3$  poniżej temperatury  $T \sim 800\text{K}$  powinien zawierać także oddziaływanie Jahn-Tellera [20–22]. Dla dalszego toku rozumowania, najważniejszy jednak jest fakt, iż niezależnie od dokładnej postaci jak i wartości realistycznych parametrów modelu, stan podstawowy hamiltonianu spinowo-orbitalnego dla związku  $\text{KCuF}_3$  wykazuje dalekozasięgowy porządek spinowy oraz orbitalny [14, 17, 23].

Tak jak to zostało już opisane w przedmowie, jeżeli stan podstawowy układu wykazuje porządek dalekozasięgowy, to pewna klasa stanów wzbudzonych układu może zostać opisana jako przedstawiająca kolektywne wzbudzenia. W związku z tym należałoby oczekiwać, iż, na skutek istnienia porządku spinowego oraz orbitalnego w stanie podstawowym hamiltonianu (1), układ opisany tym hamiltonianem będzie posiadał zarówno spinowe *jak i* orbitalne wzbudzenia kolektywne. Faktycznie praca [14] przewiduje, że, na poziomie przybliżenia średniego pola, powinny istnieć w układzie zarówno wzbudzenia kolektywne posiadające jedynie spinową liczbę kwantową (magnony) jak i *kolektywne wzbudzenia mające jedynie orbitalną liczbę kwantową (orbitony)*. Przy okazji warto nadmienić, że istnienie orbitonów, przedstawionych schematycznie na rys. 1(b), zostało po raz pierwsze zapostulowane już ponad 40 lat temu [25] – choć nazwa orbiton pojawiła się w literaturze najprawdopodobniej dopiero w drugiej połowie lat 90. ubiegłego wieku [26].

Niestety, w  $\text{KCuF}_3$  zarejestrowano jedynie dyspersję magnonów [27], natomiast orbitony nie zostały jak dotąd zaobserwowane. Co może być przyczyną tego stanu rzeczy? Wydaje się, że problem „leży” głównie po stronie doświadczalnej. Przez wiele lat nie istniał odpowiedni układ eksperymentalny, będący w stanie zmierzyć dyspersję wzbudzeń orbitalnych i tym samym udowodnić istnienie w kryształach kolektywnych wzbudzeń orbitalnych [28–30]. *A priori* nieelastyczne rozpraszanie neutronów mogłoby zostać uznane za najlepszą metodę, pozwalającą na pomiar dyspersji orbitonów [31]. Jednakże jest to dość trudne zadanie ze względu na to, iż wzbudzenia orbitalne z reguły posiadają sporą masę i w związku z tym wymagają stosunkowo dużych przekazów energii, trudno osiągalnych w eksperymentach neutronowych [32]. Z kolei w rozpraszaniu Ramanowskim przekaz pędu jest, w porównaniu z rozmiarami strefy Brillouina w  $\text{KCuF}_3$ , bardzo mały. Skutkiem tego nie można zmierzyć *explicitie* dyspersji

<sup>2</sup>Co prawda dokładna analiza pochodzenia takiego porządku spinowo-orbitalnego jest dość złożona, warto zaznaczyć, iż, generalnie rzecz biorąc, główną przyczyną występowania porządku typu AO oraz FM jest istnienie oddziaływania Hunda w modelu (1), por. [12, 19] a przede wszystkim rys. 12 w [12].

orbitonów i częstokroć widma Ramanowskie nie dają się jednoznacznie interpretować, *vide* problemy z interpretacją wzbudzeń w widmie  $\text{LaMnO}_3$  [24, 31, 33]. Z tego powodu, rezonansowe nieelastyczne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS), pozwalające na spory przekaz pędu w porównaniu z rozmiarami pierwszej strefy Brillouina w kryształach związków metali przejściowych, mogłoby zostać uznane za najlepszą sondę orbitonów [28, 29]. Tym niemniej, jak dotąd, żaden eksperyment RIXS nie zaobserwował dyspersji orbitonów w  $\text{KCuF}_3$ .<sup>3</sup> Wydaje się, że jest to spowodowane zbyt małą rozdzielczością doświadczeń RIXS (ca. 55 meV dla krawędzi  $L$  miedzi, por. [9]) w porównaniu z teoretycznie przewidywaną dyspersją orbitonów w  $\text{KCuF}_3$  (szerokość pasma dla orbitonu wynosi ok. 10-20 meV).

Być może nawet bardziej niepokojące jest to, że aż do 2012 r. (por. artykuł [H2] opisany poniżej) orbitony nie zostały całkiem jednoznacznie zaobserwowane w żadnym związku metali przejściowych. Przede wszystkim, jak już to zostało krótko nadmienione powyżej, rozpraszanie Ramanowskie nie zaobserwowało orbitonów w  $\text{LaMnO}_3$  – tj. bodaj najbardziej znanym tlenku metali przejściowych, wykazującym degenerację orbitalną (wstępne wyniki [24] zostały następnie odrzucone w kolejnej analizie [33]). Co prawda kilka prac mogło sugerować istnienie orbitonu w pośredni sposób (np. jako rozszczepienie Dawydowa w  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [34] czy też w doświadczeniu typu „pump-probe” dla domieszkowanych manganitów [35]), chyba stosunkowo najbardziej jednoznaczny wynik udało się uzyskać dla tlenków tytanu: w pracy [36] pokazano, że widmo RIXS dla tytanatu zmienia się w niewielki sposób wraz przekazem pędu. Jednakże zaobserwowana dyspersja wzbudzenia orbitalnego była na granicy rozdzielczości eksperymentu RIXS i nie może być całkiem jednoznacznie interpretowana jako dowód obserwacji orbitonu.

W niniejszym opisie cyklu prac, które ukazały się w latach 2011-2016, sugerujemy, że jednym ze sposobów na pokonanie problemu zaobserwowania orbitonu jest skoncentrowanie badań na nieco innych układach, niż wymienione powyżej. Aczkolwiek są to nadal związki metali przejściowych, to, z uwagi na stosunkowo duże pole krystaliczne, nie można ich, nawet w pierwszym przybliżeniu, traktować jako posiadające degenerację orbitalną. W rzeczywistości pole krystaliczne jest w tej klasie związków zdecydowanie większe niż wszelkie oddziaływania wymienne czy Jahna-Tellera, co powoduje, że stan podstawowy tych związków jest całkowicie spolaryzowany orbitalnie – jest to stan FO, któremu, na skutek regul Goodenougha-Kanamoriego [37, 38], towarzyszy magnetyczny porządek typu AF. Z pozorów mogłoby się wydawać, że takie podejście nie powinno zakończyć się sukcesem, gdyż z reguły w tych związkach orbitalne stopnie swobody są zupełnie pominięte (*vide* bardzo dobrze znane kwazi-2D tlenki miedzi, wykazujące nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe). Tym niemniej, orbitalne stopnie swobody są naturalnie istotne w tych związkach przy opisie stanów wzbudzonych, osiągalnych np. w eksperymentach RIXS. Co najważniejsze, główna zaleta skupienia uwagi nad układami typu FO-AF jest następująca: w tych układach istnieją większe szanse zaobserwowania dyspersji wzbudzenia orbitalnego (a tym samym orbitonu), gdyż oddziaływania wymienne są przeważnie zdecydowanie większe w układach FO-AF niż w (opisywanych powyżej) układach zawierających porządek AO oraz FM<sup>4</sup>.

## II. Tematyka cyklu prac: propagacja orbitonu w antyferromagnetyku

W powyższym wstępie zaznaczyliśmy, że przez wiele lat próba zaobserwowania kolektywnych wzbudzeń orbitalnych była nieudana. Zasugerowaliśmy też, iż być może sposobem na wyjście z tego „impasu” jest próba obserwacji wzbudzeń orbitalnych w układach z porządkiem orbitalnym typu FO oraz spinowym typu AF<sup>5</sup>. Okazuje się jednak, że takie podejście wymaga zrozumienia propagacji kolektywnego wzbudzenia orbitalnego w układzie z porządkiem FO-AF – co jest głównym przedmiotem badań przedstawionego cyklu prac.

Warto zaznaczyć, że rozważany problem nie jest trywialny. Otóż dokładna diagonalizacja dla małych klastrów pokazała, iż stany własne modeli spinowo-orbitalnych mogą wykazywać splątanie spinowych i orbitalnych stopni swobody [40, 41]. W związku z tym należy oczekiwać, że rozwiązania modeli spinowo-orbitalnych w przybliżeniu średniego pola, zakładające rozdzielenie spinowych i orbitalnych stopni swobody, mogą dawać niepoprawne wyniki [41–46].

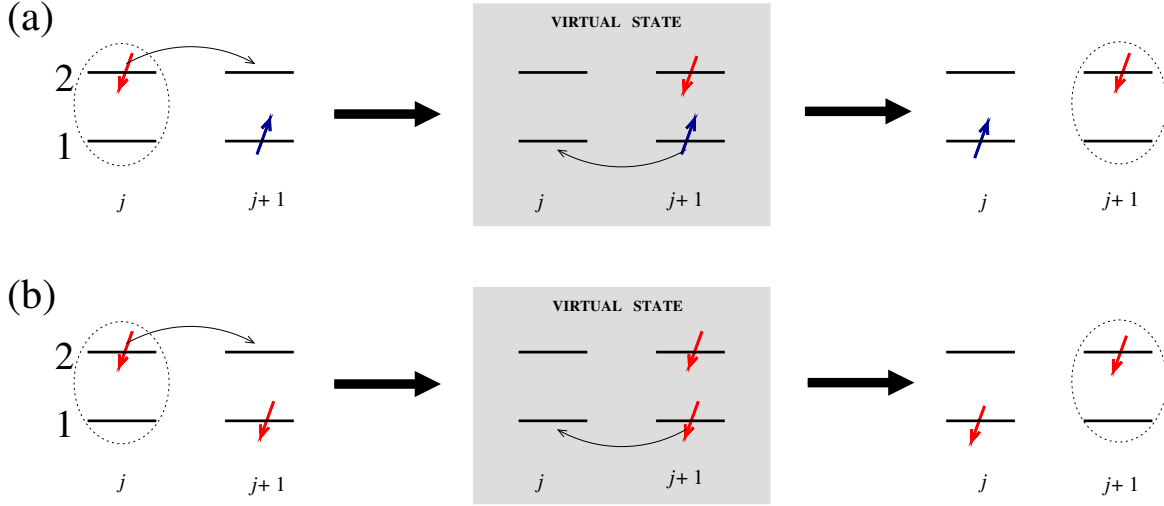
## III. „Minimalny” model spinowo-orbitalny: mapowanie na problem pojedynczej dziury

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie (części) publikacji [H1]*

<sup>3</sup>Por. doświadczone widma RIXS dla krawędzi  $L$  miedzi w  $\text{KCuF}_3$  (*nieopublikowana* praca: C. Mazzoli, G. Ghiringhelli, K. Wohlfeld, and T. Schmitt).

<sup>4</sup>Tę sytuację można w pewnym stopniu wyjaśnić w następujący sposób: (i) w przeciwieństwie do układów AO-FM, które z reguły realizują się w przypadku degeneracji orbitalnej, układy typu FO-AF są z reguły stabilizowane w przypadku dużego pola krystalicznego, (ii) w dużej mierze źródłem silnego (efektywnego) pola krystalicznego jest silna hybrydyzacja pomiędzy jonem metalu przejściowego i ligandami, (iii) silna hybrydyzacja pomiędzy jonem metalu przejściowego i ligandami oznacza duże całki przeskoków i tym samym (potencjalnie) silne oddziaływania wymienne – zarówno spinowe jak i orbitalne.

<sup>5</sup>Warto w tym miejscu podkreślić, że dla (interesujących nas tutaj) sieci hiperkubicznych ze spinem  $S = \frac{1}{2}$  stan podstawowy dla spinów oddziałujących poprzez AF sprężenie Heisenberga można uznać za uporządkowany: posiada on bowiem spontanicznie złamaną symetrię i porządek dalekozasięgowy w przypadku sieci 2D lub 3D [4] oraz jest on „prawie” („algebraicznie”) uporządkowany w przypadku jednowymiarowym (1D) [4, 39]. Oczywiście użycie takiej terminologii nie stoi w sprzeczności z opisanymi poniżej bardzo istotnymi różnicami pomiędzy przypadkiem 1D oraz 2D lub 3D.



Rysunek 2: **Zachowanie spinu we wzbudzonym orbitalu w czasie oddziaływania wymiennego** Dwa procesy wymiany spinowo-orbitalnej przemieszczające elektron we wzbudzonym orbitalu (zaznaczonym jako owal) z węzła  $j$  do sąsiedniego węzła  $j+1$ : (a) [(b)] opisuje oddziaływanie wymienne, gdy spiny na dwóch najbliższych węzłach są ułożone antyrównoległe (równoległe) względem siebie. Stany pokazane w zaznaczonym na szaro środkowym panelu (*virtual states*) nie należą do przestrzeni Hilberta hamiltonianu (2) – lecz do przestrzeni Hilberta dwu-orbitalnego modelu Hubbarda i pokazują one pochodzenie oddziaływań wymiennych w modelu spinowo-orbitalnym (2), pozwalających na propagację orbitonu. Warto zauważyć, że spin elektronu we wzbudzonym orbitalu jest zachowany podczas procesu wymiennego – jest to kluczowa cecha tego układu, pozwalająca na mapowanie problemu orbitalnego na problem zdefiniowany przy pomocy efektywnego modelu  $t$ - $J$ . [Rysunek i podpis zaadaptowany z rys. 1 w pracy [H1]]

Zacznijmy od sformułowania warunków jakie chcielibyśmy by spełniał hamiltonian opisujący „minimalny” model spinowo-orbitalny: (i) model powinien być jak najbardziej prosty („minimalny”), ale równocześnie powinien posiadać nietrywialne rozwiązanie – innymi słowy powinien on zawierać jak najmniejszą możliwą liczbę spinowych i orbitalnych stopni swobody; (ii) model był jak najbardziej zbliżony do (dobrze znanego) modelu Heisenberga; (iii) jego stan podstawowy zawierał korelacje pomiędzy spinami typu AF.

Biorąc pod uwagę powyższe warunki postulujemy następujący hamiltonian „minimalnego” modelu spinowo-orbitalnego:

$$\mathcal{H} = 4J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{1}{4} \right) \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j + \frac{1}{4} \right) + E_z \sum_i T_i^z, \quad (2)$$

gdzie  $\mathbf{S}$  ( $\mathbf{T}$ ) to operator spinu (orbitalnego pseudospinu) spełniający algebrę  $SU(2)$  dla spinów (pseudospinów)  $S = 1/2$  ( $T = 1/2$ ),  $i$  oraz  $j$  to węzły sieci, a wiązanie pomiędzy najbliższymi sąsiadami jest zdefiniowane jako  $\langle i,j \rangle$ . Zauważmy, że hamiltonian ten zawiera oddziaływanie Heisenberga [tzn. o symetrii  $SU(2)$ ] zarówno pomiędzy orbitalnymi jak i pomiędzy spinowymi stopniami swobody. Stała  $J > 0$  to całka wymiany spinowo-orbitalnej (często nazywana całką nadwymiany, co jest poprawnym opisem, gdy założymy, że wymiana spinowo-orbitalna prowadzi przez ligandy), a  $E_z$  to pole krystaliczne łamiące symetrię pomiędzy orbitalami, gdyż zakładamy, że  $T_i^z = (n_{ia} - n_{ib})$ , przy czym operator  $n_{i\alpha}$  zlicza liczbę elektronów w orbitalu  $\alpha = a, b$ . Warto zaznaczyć, że dokładna geometria i wymiar sieci na której zdefiniowany jest powyższy hamiltonian nie są (i nie muszą być) zdefiniowane w tym momencie.

Nie jest trudno zweryfikować, że powyższy hamiltonian spełnia dwa z trzech przedstawionych powyżej warunków. Jeśli chodzi o warunek (iii), dotyczący części spinowej stanu podstawowego będącej antyferromagnetykiem, to należy przyjrzeć mu się nieco bliżej. Naturalnie, stan podstawowy modelu (2) zależy od stosunku parametrów  $E_z/J$ . W szczególności, jeśli  $E_z = 0$  to model spinowo-orbitalny posiada symetrię  $SU(4)$ , co, na przykład, w przypadku jednowymiarowym (1D) prowadzi do stanu podstawowego danego *Ansatzem* Bethego i trzech typów bezmasowych wzbudzeń: spinowych, orbitalnych oraz złożonych spinowo-orbitalnych, por. [47]). W związku z tym przypadek  $E_z = 0$  nie będzie rozważany poniżej (ale por. rozdz. V).

Jednakże, gdy pole krystalicznie jest zdecydowanie większe niż wymiana spinowo-orbitalna,  $E_z \gg J$ , wówczas stan podstawowy  $|\psi\rangle = |\psi_S\rangle \otimes |\psi_O\rangle$  równania (2) *rozdziela się* na część czysto spinową ( $|\psi_S\rangle$ ) oraz czysto orbitalną ( $|\psi_O\rangle$ ). Wynika to z tego, że w tym przypadku, część orbitalna stanu podstawowego jest typu FO:  $|\psi_O\rangle = |\text{FO}\rangle$  jest prostym stanem iloczynowym jednoczątkowych stanów własnych operatora  $T_i^z$  do wartości własnej  $-1/2$  na

każdym węzle  $i$ , a wszystkie pozostałe konfiguracje orbitalne wnoszą wkład do stanów, które są odległe od stanu podstawowego o przerwę energetyczną  $\propto E_z$ . Wówczas, część spinowa problemu może zostać opisana przez czysto-spinowy model Heisenberga z efektywną całką wymiany  $2J$ , tzn. jest to AF układ Heisenberga uformowany przez spiny znajdujące się w orbitalu o niższej energii ( $|\psi_S\rangle = |\text{AF}\rangle$ ). Dokładna postać części spinowej stanu podstawowego zależy od wymiaru i geometrii sieci. Dla sieci hiperkubicznych ze spinem  $S = 1/2$  stany takie mogą zostać sklasyfikowane jako uporządkowane: posiadają one spontanicznie złamaną symetrię i porządek dalekozasięgowy w przypadku sieci 2D lub 3D [4] oraz są „algebraicznie” uporządkowane w przypadku 1D [39] (z powodu potęgowo malejących korelacji spinowych). Na marginesie warto zaznaczyć, że niskoenergetyczne stany tego czysto-spinowego problemu mogą stosunkowo łatwo zostać opisane w postaci nieoddziałujących kwazicząstek (spinonów w przypadku 1D, magnonów w przypadku 2D lub 3D): oddziaływania pomiędzy spinonami (lub magnonami) mogą zostać pominięte o ile ich liczba w antyferromagnetyku jest rzędu  $O(1)$  a układ jest nieskończony [48, 49].

Zrozumiawszy, że model spinowo-orbitalny dany hamiltonianem (2) faktycznie posiada AF stan podstawowy dla  $E_z \gg J$ , jesteśmy teraz gotowi do sformułowania głównego problemu, niniejszego opisu cyklu prac, w kontekście powyższego modelu. W tym celu definiujemy następującą funkcję spektralną, opisującą propagację wzbudzenia orbitalnego dodanego do AF stanu podstawowego (zwaną też poniżej jako orbitalny dynamiczny czynnik strukturalny):

$$O(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \left\langle \psi \left| T_k^- \frac{1}{\omega + E_\psi - \mathcal{H} - i\eta} T_k^+ \right| \psi \right\rangle, \quad (3)$$

gdzie  $E_\psi$  jest energią stanu podstawowego  $|\psi_S\rangle$ . Operator odpowiadający za kreację wzbudzenia orbitalnego jest dany przez  $T_k^+ = \sum_j \exp(ikj) T_j^\dagger$  [ $T_k^- = (T_k^+)^\dagger$ ], gdzie  $T_j^\dagger$  jest operatorem „drabinowym”, w „naszym” przypadku promującym elektron znajdujący się w węzle  $j$  z zajętego orbitalu o niższej energii do pustego orbitalu o wyższej energii na tym samym węzle. Głównym celem tutaj jest wyliczenie powyższej funkcji spektralnej i zrozumienie jej własności. Zadanie to można oczywiście wykonać numerycznie (przynajmniej w przypadku sieci 1D, por. rodz. V), ale poniżej dokonamy tego w inny sposób – przeprowadzając najpierw ściśle mapowane powyższego problemu na problem pojedynczej dziury w antyferromagnetyku, propagującej się zgodnie z modelem  $t-J$ .

Kluczowa cecha problemu spinowo-orbitalnego, pozwalająca na przeprowadzenie ściśle mapowania na problem typu  $t-J$ , jest związana z zachowaniem spinu elektronu znajdującego się we wzbudzonym orbitalu podczas uczestnictwa w procesie wymiennym podyktowanym przez hamiltonian (2), por. rys. 2(b). Ta specyficzna zasada zachowania spinu oznacza, że, niezależnie od układu sąsiednich spinów, spin elektronu we wzbudzonym orbitalu zachowuje liczbę kwantowa  $S^z$  podczas propagacji wzbudzenia. W związku z tym, spin ten może zostać uznany za „milczący” stopień swobody i tym samym elektron we wzbudzonym orbitalu może zostać potraktowany jak dziura w antyferromagnetyku – z tą różnicą, iż przemieszcza się ona przy pomocy oddziaływań wymiennych  $\propto J$  a nie poprzez przeskoki  $\propto t$  (jakby to miało miejsce w przypadku dziury w antyferromagnetyku, propagującej się przy pomocy wyrazu  $\propto t$  modelu  $t-J$ ).

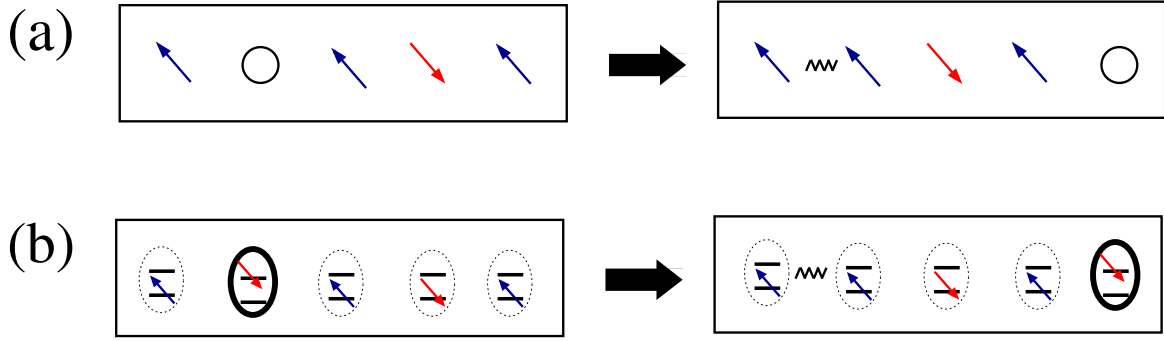
Szczegóły rachunku pokazującego mapowanie z problemu orbitalnego na problem typu  $t-J$  zostały przedstawione w pracy [H1]. Poniżej wymieńmy jej główne elementy: (i) używając transformacji Jordana-Wignera [50] operatory spinu (pseudospinu) zostały zastąpione przez fermiony reprezentujące spinony (pseudospinony); (ii) ze względu na to, że w rozważanym problemie istnieje tylko jeden pseudospinon w całym układzie, oddziaływanie pomiędzy pseudospinonami zostało zaniebane; (iii) ze względu na, dokładniej opisane powyżej, zachowanie spinu elektronu we wzbudzonym orbitalu, został narzucony więz zabraniający przebywania spinonu i pseudospinonu na tym samym węzle; (iv) wszystkie wyrazy zawierające pseudospinony zostały wyrażone w postaci fermionów z narzuconym więzem (*constrained fermions*, por. „fermiony” w modelu  $t-J$  [51, 52]) dotyczącym braku podwójnych obsadzeń [53]; (v) wszystkie pozostałe wyrazy, zawierające spinony, zostały następnie wyrażone w postaci spinów  $S = 1/2$ . Warto zaznaczyć, że powyższa procedura nie zależy od wymiaru sieci – i to pomimo tego, że użyta została transformacja Jordana-Wignera, z reguły lepiej nadająca się do problemów 1D. Natomiast, warto jeszcze raz podkreślić, że powyższe mapowanie nie byłoby ściśle, gdyby model spinowo-orbitalny dopuszczał procesy wymienne, niezachowujące spinu elektronu we wzbudzonym orbitalu (taka sytuacja ma m.in. miejsce w problemie opisanej w rozdz. VI poniżej).

Podsumowując, stwierdzamy co następuje:

Istnieje ściśle mapowanie pomiędzy problemem pojedynczego wzbudzenia orbitalnego dodanego do stanu podstawowego typu AF-FO, mogącego propagować się przy pomocy modelu spinowo-orbitalnego (2-3), na problem pojedynczej dziury w AF stanie podstawowym i mogącej się propagować przy pomocy efektywnego modelu  $t-J$ :

$$A(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \left\langle \tilde{\psi} \left| \tilde{p}_{k\uparrow}^\dagger \frac{1}{\omega + E_{\tilde{\psi}} - \tilde{\mathcal{H}} - E_z - i\eta} \tilde{p}_{k\uparrow} \right| \tilde{\psi} \right\rangle. \quad (4)$$





Rysunek 3: **Konsekwencje, dla układu 1D, wynikające z mapowania** (a) Schemat przedstawiający separację spinowo-ładunkową w 1D. Ruch pojedynczej dziury (okrąg) dodanej do 1D antyferromagnetyka (antyrownolegle ułożone strzałki na sąsiednich węzłach): co prawda pierwszy przeskok kreuje jeden spinon [poziomy falisty odcinek; spinon może dalej się poruszać (niepokazano) dzięki fluktuacjom spinowym], dalsze przeskoki nie powodują powstawania dodatkowych spinonów i dziura może się swobodnie poruszać jako holon. (b) Schemat przedstawiający separację spinowo-orbitalną w 1D, będący naturalną konsekwencją mapowania oraz fizyki opisanej w (a). Pojedyncze wzbudzenie orbitalne (pogrubiony owal ze strzałką znajdującą się na górnym pasku) dodane do 1D antyferromagnetyka może poruszać się swobodnie jako orbiton po wzbudzeniu jednego spinonu podczas „pierwszego” przeskoku. [Rysunek i podpis zaadaptowany z rys. 3 w pracy [H1]]

Powyżej  $|\tilde{\psi}\rangle$  ( $E_{\tilde{\psi}}$ ) to stan podstawowy (energia stanu podstawowego) niedomieszkowanego modelu  $t$ - $J$  z hamiltonianem danym następującym wzorem:

$$\tilde{\mathcal{H}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( \tilde{p}_{i\sigma}^\dagger \tilde{p}_{j\sigma} + h.c. \right) + 2J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{1}{4} \tilde{n}_i \tilde{n}_j \right), \quad (5)$$

gdzie  $\tilde{p}_{j\sigma}$  działają w przestrzeni Hilberta bez podwójnych obsadzeń,  $\tilde{n}_j = \sum_{\sigma} \tilde{n}_{j\sigma}$ , a całka przeskoku  $t$  jest zdefiniowana jako  $t = J$ .

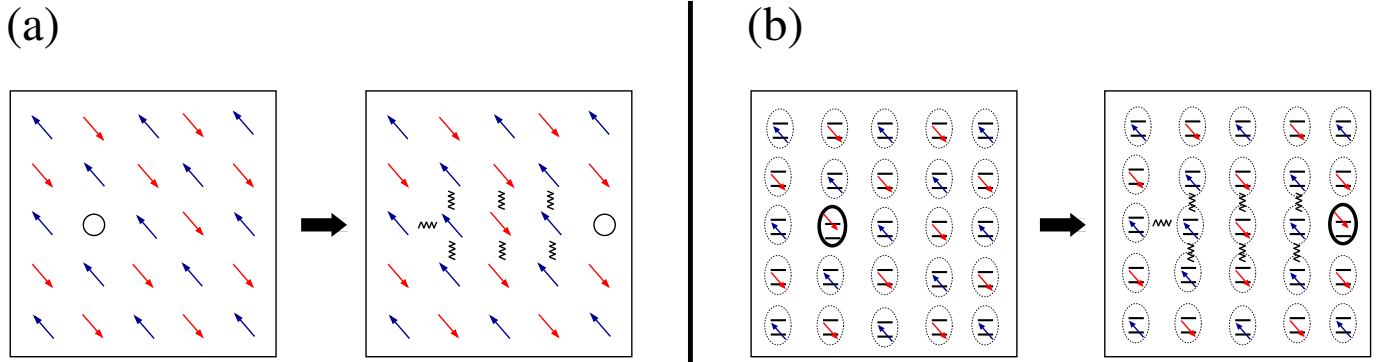
#### IV. „Minimalny” model spinowo-orbitalny: konsekwencje wynikające z istnienia mapowania

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie (części) publikacji [H1] oraz (części) publikacji [H3]*

Prawdopodobnie najbardziej oczywistą zaletą istnienia mapowania ww. problemu spinowo-orbitalnego na model  $t$ - $J$  jest możliwość zredukowania stopni swobody. Pozwala to, między innymi, na uzyskanie numerycznego rozwiązania na zdecydowanie większych klastrach. Jednakże, chyba nawet bardziej istotna zaleta mapowania jest związana z możliwością dużo lepszego zrozumienia problemu. W szczególności, ograniczając się tylko do wyników otrzymanych dla sieci (hiper)kubicznych, możemy, bez potrzeby rozwiązywania problemu a jedynie korzystając z opublikowanej literatury, otrzymać następujące wyniki dotyczące problemu propagacji orbitonu w układzie AF:

Dla układów 1D, badania dotyczące pojedynczej dziury w niedomieszkowanym modelu  $t$ - $J$  [54–58] przewidywały pojawienie się tzw. separacji spinowo-ładunkowej [59, 60]: pojedyncza dziura wprowadzona do niedomieszkowanego 1D antyferromagnetyka, podczas propagacji, najpierw kreuje jedną pojedynczą domenę magnetyczną (spinon) a następnie porusza się swobodnie jako tzw. holon. Podczas gdy pojedyncza dziura posiada zarówno spin jak i ładunek, spinon (holon) posiada jedynie spin (ładunek), odpowiednio. Taka separacja spinowo-ładunkowa została przedstawiona schematycznie na rys. 3(a). W przypadku modelu spinowo-orbitalnego, powyższe rozumowanie, połączone z mapowaniem pomiędzy tymi dwoma problemami, prowadzi nas do następującej konkluzji: otóż pojedyncze wzbudzenie orbitalne, dodane do 1D antyferromagnetyka, które *implicite* (por. też rozdz. V) posiada zarówno spinową jak i orbitalną liczbę kwantową, podczas propagacji „rozdziela się” na spinon oraz orbiton, por. rys. 3(b). To zjawisko nazwaliśmy w pracach [H1-H2] separacją spinowo-orbitalną.

Zupełnie inna sytuacja ma miejsce w przypadku 2D sieci kwadratowej lub 3D sieci kubicznej. Wówczas, najprostsz obraz jest następujący: pojedyncza dziura dodana do 2D lub 3D antyferromagnetyka, kreuje magnetyczny defekt podczas *każdego* przeskoku w 2D lub 3D antyferromagnetyku z uporządkowaniem typu Neela [61]. Powoduje to uwięzienie dziury w potencjale typu łańcuchowego (*string effect*), tzn. rosnącego liniowo z odległością – por. rys. 4(a). Co prawda, bardziej realistyczne podejście pokazuje, że powyższe defekty mogą zostać „naprawione” przez kwantowe fluktuacje spinowe  $\propto J$  [wyrazy  $J(S_i^+ S_j^- + h.c.)$  w hamiltonianie  $t$ - $J$ ] i dziura może zacząć się poruszać – jednakże ruch ten będzie się odbywał z prędkością  $\propto J$  a nie  $\propto t$  [62, 63]. Jest to tzw. problem polaronu spinowego [63] – dziura może się poruszać koherentnie jedynie dzięki „ubrani” w kolektywne wzbudzenia magnetyczne (magnony). Dzięki mapowaniu, można sformułować „bliźniaczy” wniosek dotyczący orbitonu w 2D lub 3D



Rysunek 4: **Konsekwencje, dla układu 2D, wynikające z mapowania** (a) Schemat przedstawiający ruch dziury (okrąg) dodanej do 2D antyferromagnetyka (antyrównoległe ułożone strzałki na sąsiednich węzłach): dziura znajduje się w potencjale typu łańcuchowego (*string potential*), gdyż kreuje magnetyczne defekty każdorazowo podczas przeskoku w 2D antyferromagnetyku z uporządkowaniem typu Neela. [Dziura może poruszać się koherentnie jedynie dzięki istnieniu kwantowych fluktuacji spinowych, które mogą „naprawić” defekty wytworzone podczas ruchu dziury (nie pokazane)] (b) Schemat przedstawiający ruch pojedynczego wzbudzenia orbitalnego (pogrubiony owal ze strzałką znajdującą się na górnym pasku) dodanego do 2D antyferromagnetyka: na skutek mapowania, przypadek ten jakościowo odpowiada przypadkowi (a), a zatem wzbudzenie orbitalne również znajduje się w potencjale typu łańcuchowego w 2D antyferromagnetyku. [Rysunek i podpis zaadaptowany z rys. 2 w pracy [H3]]

antyferromagnetyku: orbiton taki znajduje się w potencjale typu łańcuchowego [por. rys. 4(b)] i może zacząć się poruszać koherentnie tylko po „ubraniu” w magnony.

#### V. „Minimalny” model spinowo-orbitalny: porównanie wyników osiągniętych z mapowania z innymi metodami

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie publikacji [H6] oraz [H7] (z odniesieniem do [H1])*

Napisałiśmy już powyżej, że mapowanie problemu orbitonu w „minimalnym” modelu spinowo-orbitalnym na problem dziury w efektywnym modelu  $t$ - $J$  nie zawiera żadnych przybliżeń. Pomimo tego, by w pełni zrozumieć fizykę występującą w tym problemie, warto porównać orbitalną funkcję spektralną otrzymaną zarówno dzięki użyciu procedury mapowania jak i przy pomocy innych, numerycznych bądź analitycznych, metod. Na marginesie należy podkreślić, iż wszystkie wyniki przedstawione poniżej będą dotyczyć jedynie sieci 1D. Jest to spowodowane tym, że uzyskanie poprawnych wyników dla 2D modelu spinowo-orbitalnego jest możliwe tylko w szczególnych przypadkach: (i) wyniki uzyskane przy użyciu dokładnej diagonalizacji nie są tak wiarygodne jak w przypadku 1D, z uwagi na problemy związane ze skończonym rozmiarem klastra; (ii) metoda dokładnej diagonalizacji połączona z perturbacyjną teorią klastrową (cluster perturbation theory) [64,65] w dużej mierze załamuje się w przypadku obliczania dwucząstkowych funkcji Greena na sieci 2D [66]; (iii) dokładne rozwiązanie przy pomocy *Ansatzu* Bethego może być, z definicji, jedynie możliwe dla sieci 1D [67–70]; (iv) przybliżenie średniego pola typu „dużego  $N$ ” [71–73] również nie powinno być używane, gdy zachodzi podejrzenie, iż stan podstawowy posiada spontanicznie złamaną symetrię, (v) „standardowe” przybliżenie średniego pola, zakładające rozsczepienie (decoupling) operatorów spinu i pseudospinu często nie działa nawet w przypadku sieci 1D [40].

Powracając zatem do problemu 1D, zacznijmy od przedstawienia funkcji spektralnej dla jednego orbitonu, obliczonej poprzez mapowanie na efektywny model  $t$ - $J$ . Widmo  $O(k, \omega)$  dla przypadku  $E_z = 20J$  w „minimalnym” modelu (tzn. warunek  $E_z \gg J$  jest w pełni spełniony), otrzymane z dokładnej diagonalizacji efektywnego hamiltonianu  $t$ - $J$  metodą Lanczosa dla łańcucha składającego się z 28 węzłów, jest przedstawione na rys. 5(G). Okazuje się, że nie składa się ono z pojedynczej gałęzi lecz raczej z wielu pików, które w granicy termodynamicznej powinny połączyć się tworząc niekoherentne widmo. Widmo to jednak nie jest całkowicie „bezsztaltne” – posiada wyraźnie widoczną dolną ( $\omega \approx E_z - 2t \sin |k|$ ) i górną ( $E_z + \sqrt{4J^2 + 4t^2 + 8tJ \cos k}$ ) krawędź oraz, zdecydowanie mniej widoczną, dyspersję w środku kontinuum ( $\omega \approx E_z + 2t \sin |k|$ ). Role wymienionych krawędzi można poznać używając tzw. *Ansatzu* zakładającego separację spinowo-ładunkową w 1D modelu  $t$ - $J$  [55,56], zaadaptowanego do obecnego, dość specyficznego przypadku gdy  $J > t$  w efektywnym modelu  $t$ - $J$ . Z powyższego *Ansatzu* dowiadujemy się, że dolna krawędź widma oraz dyspersja w środku kontinuum mają „czysto” orbitonowy charakter – tzn. te części spektrum pokazują jedynie propagację orbitonu. Pozostała część widma odpowiada natomiast zarówno za wzbudzenia spinonowe jak i orbitonowe.

Porównajmy teraz przedyskutowany powyżej wynik z obliczeniami widma orbitonu, otrzymanymi przy pomocy innych metod:

Po pierwsze, porównajmy otrzymane widmo  $O(k, \omega)$  z widmem wyliczonym „wprost”, tj. dokładnie diagonalizując „minimalny” model spinowo-orbitalny (2-3). Okazuje się, że oba podejścia dają dokładnie identyczne wyniki, por. widmo na rys. 5(L)(f) będące jakościowo takie samo jak widmo przedstawione na rys. 5(G) (dokładniejsze porównanie, pokazujące pełną jakościową zgodność pomiędzy obydwoma metodami, jest widoczne na rys. 6(a) w pracy H6]). Wynik ten potwierdza *a posteriori*, że procedura mapowania jest ścisła.

Po drugie, skonfrontujmy uzyskane widmo  $O(k, \omega)$  z wynikiem otrzymanym przy pomocy średniopolowego rozszczepienia operatorów spinu i pseudospinu w modelu (2), por. [40]. Ta ostatnie metoda jest dość prosta w użyciu, gdyż, dzięki zastosowanej równocześnie z nią transformacji Holsteina-Primakowa oraz przybliżeniu liniowych fal orbitalnych, prowadzi ona do nieoddziałującego hamiltonianu, którego spektrum może być łatwo znalezione analitycznie. Warto zauważyć, że takie rozszczepienie operatorów spinu i pseudospinu było w przeszłości wielokrotnie stosowane w przypadku modeli spinowo-orbitalnych. Na przykład w ten sposób wyliczono dyspersję magnonów w układzie z płaszczyznami typu FM-AO realizowanymi w  $\text{LaMnO}_3$  oraz  $\text{KCuF}_3$ . Otrzymano wówczas bardzo dobrą zgodność z eksperymentem [27, 74]. Użycie tej metody do hamiltonianu (2) w przypadku  $E_z \gg J$  prowadzi do funkcji spektralnej orbitonu składającej się z pojedynczej gałęzi o dyspersji  $\omega_{OW}(k) = E_z - \frac{1}{2}zJ_{OW}(1 - \gamma_k)$ . (Tutaj  $z$  to liczba najbliższych sąsiadów na sieci 1D,  $\gamma_k$  to sieciowy czynnik strukturalny, a efektywna całka wymiany orbitalnej to  $J_{OW} = 4J\langle\psi_S|\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j + \frac{1}{4}|\psi_S\rangle$ .) Zatem, w przeciwieństwie do dokładnego rozwiązania, w ww. podejściu średniopolowym wzbudzenie orbitalne okazuje się być (nieoddziałującą) kwazicząstką o dyspersji o okresie  $2\pi$ , por. ciągła fioletowa linia na rys. 5(G). Oznacza to, że podejście średniopolowe zupełnie załamuje się w tym przypadku.

Po trzecie, naturalnym byłoby porównać otrzymany wynik z rezultatami otrzymanymi z *Ansatzu* Bethego [67, 69, 75]. *Ansatz* ten przewiduje, iż spinowy i orbitalny dynamiczny czynnik strukturalny modelu (2) powinien składać się z trzech „flaworonów” – kolektywnych wzbudzeń modelu, posiadających zarówno spinową jak i orbitalną liczbę kwantową. Jednakże takie podejście jest dość skomplikowane z dwóch powodów: (i) intuicyjne zrozumienie własności „flaworonów” jest zadaniem trudnym, (ii) tak naprawdę uzyskanie wiarygodnych własności spektralnych modelu przy pomocy *Ansatzu* Bethego jest bardzo trudne [76].

W związku z tym, poniżej skoncentrujemy naszą uwagę na innym podejściu – tzw. średniopolowej teorii „dużego- $N$ ” dla fermionów z narzuconym więzem (*mean-field large- $N$  theory of constrained fermions*) [71–73]. Metoda ta działa następująco. Najpierw należy wyrazić operatory spinu i pseudospinu przy pomocy fermionów (z narzuconym więzem)  $f_{i\alpha\sigma}^\dagger$ , posiadających zarówno orbitalne  $\alpha = a, b$  jak i spinowe  $\sigma$  stopnie swobody i spełniające więz  $\sum_{\alpha\sigma} f_{i,\alpha\sigma}^\dagger f_{i,\alpha\sigma} = 1$ . Następnie przeprowadzone jest średniopolowe rozszczepienie wyrazów zawierających oddziaływanie pomiędzy fermionami w otrzymanym hamiltonianie, które wykonane jest tak aby zachować symetrię  $SU(4)$  oddziaływań (por. [H6]) i tym samym umożliwić uzyskanie poprawnych wyników dla stanów niezawierających spontanicznie złamanej symetrii oddziaływań [71–73]. Wówczas otrzymujemy średniopolowy hamiltonian  $\mathcal{H}_{MF}$  dany następującym równaniem

$$\mathcal{H}_{MF} = \sum_{k,\sigma} \left( \varepsilon_{ka} f_{ka\sigma}^\dagger f_{ka\sigma} + \varepsilon_{kb} f_{kb\sigma}^\dagger f_{kb\sigma} \right), \quad (6)$$

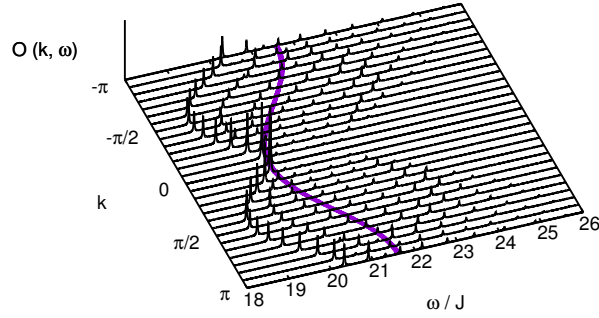
gdzie  $\varepsilon_{ka/b} = -4\sqrt{2}J \cos(\delta_k) \cos(k)/\pi \mp E_z/2$  z  $\delta_k = \arcsin[E_z\pi/(4J)]/2$  dla  $E_z < 4J/\pi$  oraz  $\delta_k = \pi/4$  gdy  $E_z \geq 4J/\pi$ . Hamiltonian ten opisuje dwa podwójnie zdegenerowane pasma, każde o energii  $\varepsilon_{ka/b}$  i odległe od siebie o  $E_z$ . Z uwagi na więz narzucający istnienie tylko jednego fermionu na jeden węzeł, pasma te są, w stanie podstawowym układu, wypełniane do odpowiednich pędów Fermiego:  $\pm k_F \mp \delta_k$  and  $\pm k_F \pm \delta_k$ , gdzie  $k_F = \pi/4$  to pęd Fermiego dla  $E_z = 0$ . Zauważmy, że: (i) dla  $E_z = 0$  pasma są czterokrotnie zdegenerowane i wypełnione w  $1/4$ ; (ii) dla  $0 < E_z < 4J/\pi$  również wszystkie pasma są częściowo wypełnione, ale nie ma degeneracji orbitalnej; (iii) dla  $E_z < 4J/\pi$  dwa spośród czterech pasm są w pełni obsadzone a dwa całkowicie puste. Wynik ten jest jakościowo zgodny z rezultatem otrzymanym w dokładnej diagonalizacji pełnego hamiltonianu (2), który pokazuje, że dla  $E_z = 0$  stan podstawowy posiada korelacje typu AF oraz AO (bez polaryzacji orbitalnej), dla  $0 < E_z \lesssim 1.38J$  stan podstawowy jest typu AF a orbitale są częściowo spolaryzowane, natomiast dla  $1.38J \lesssim E_z$  stan podstawowy jest typu AF a orbitale są całkowicie spolaryzowane (porządek FO).

Główny wynik ww. metody średniego pola jest taki, że nie tylko stan podstawowy, ale też niskoenergetyczne stany wzbudzone mogą być jakościowo opisane przez średniopolową teorię „dużego- $N$ ” z hamiltonianem danym (6). Ponadto, osiągnięcie takiego wyniku jest możliwe niezależnie od wartości pola krystalicznego  $E_z$ . Rys. 5(L) pokazuje orbitalny dynamiczny czynnik strukturalny,  $O(k, \omega)$  [por. równanie (3)], oraz spinowy dynamiczny czynnik strukturalny zdefiniowany jako

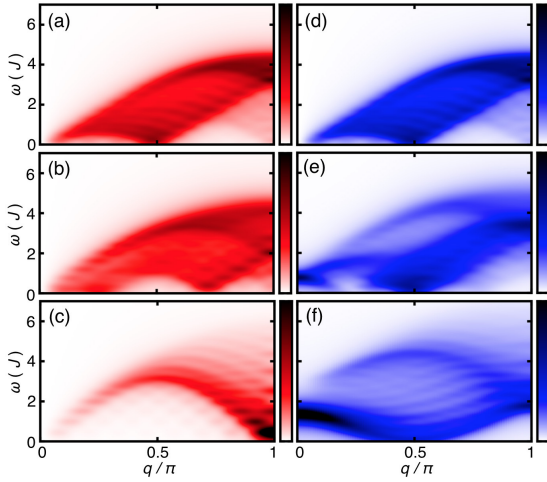
$$S(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \left\langle \psi \left| S_k^- \frac{1}{\omega + E_\psi - \mathcal{H} - i\eta} S_k^+ \right| \psi \right\rangle, \quad (7)$$

obliczony przy pomocy dokładnej diagonalizacji oraz perturbacyjnej teorii klastrowej [64, 65] pełnego hamiltonianu (2) dla trzech różnych wartości pola krystalicznego  $E_z$ , odpowiadających, wymienionym powyżej, trzem

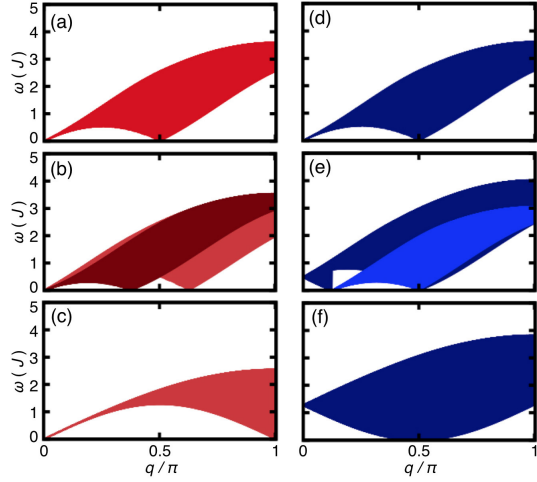
(G)



(L)



(P)



Rysunek 5: **Porównanie wyników uzyskanych z mapowania z innymi metodami** (G) Porównanie wyniku z mapowania z wynikiem uzyskanym przy pomocy średniopolowego rozszczepienia operatorów spinu i pseudospinu: orbitalny dynamiczny czynnik strukturalny (3) uzyskany z mapowania na efektywny model  $t$ - $J$  (4) i wyliczony przy pomocy dokładnej diagonalizacji metodą Lanczosa dla łańcucha o 28 węzłach; poszerzenie  $\eta = 0.06J$  oraz  $E_z = 20J$ ; pogrubiona ciągła linia pokazuje wynik uzyskany w przybliżeniu średniego pola (rozszczepienie operatorów spinu i pseudospinu) i w przybliżeniu liniowych fal orbitalnych. (L) Wynik otrzymany z dokładnej diagonalizacji, połączonej z klastrową teorią perturbacyjną, „minimalnego” modelu spinowo-orbitalnego (2) na 16 węzłach: spinowy [(a)-(c)] oraz orbitalny [(d)-(f)] dynamiczny czynnik strukturalny, zdefiniowany w równaniach (7) oraz (3), dla różnych wartości  $E_z$ ; górne panele:  $E_z = 0$ , tzn. bez polaryzacji orbitalnej; środkowe panele:  $E_z \approx 0.83J$ , tzn. stan podstawowy z orbitalami spolaryzowanymi w połowie; dolne panele:  $E_z \approx 1.38J$ , tzn. stan podstawowy z całkowicie spolaryzowanymi orbitalami; więcej szczegółów w pracy [H6]. (P) Wynik otrzymany w średniopolowej teorii „dużego- $N$ ”: zwarty nośnik spinowego [(a)-(c)] oraz orbitalnego [(d)-(f)] dynamicznego czynnika strukturalnego dla różnych wartości  $E_z$ ; górne panele:  $E_z = 0$ , tzn. bez polaryzacji orbitalnej; środkowe panele:  $E_z \approx 0.7\frac{4J}{\pi}$ , tzn. stan podstawowy z orbitalami spolaryzowanymi w połowie; dolne panele:  $E_z = \frac{4J}{\pi}$ , tzn. stan podstawowy z całkowicie spolaryzowanymi orbitalami; więcej szczegółów w pracy [H6]. [Panel (G) i podpis zaadoptowany z rys. 2 artykułu [H1]; zwróćmy uwagę na różną (o czynnik 2) definicję całki wymiany  $J$  w przypadku niniejszego opisu cyklu prac oraz artykułu [H1]; panele (L) i (P) wraz z podpisem zaadaptowane z rys. 4 i 5 pracy [H6];  $q$  na osiach odciętych paneli (L) oraz (P) oznacza pęd wzbudzenia ( $k$  w tekście)].

różnym jakościowo przypadkom polaryzacji orbitalnej stanu podstawowego. Wynik ten jest porównany ze zwartym nośnikiem (*compact support*)<sup>6</sup> widma spinowego oraz orbitalnego, wyliczonych przy użyciu średniopolowego ha-

<sup>6</sup>Ponieważ podejście średniego pola nie nadaje się do poprawnego wyliczenia wag spektralnych dynamicznych czynników strukturalnych [77], skupiliśmy się jedynie na wyliczeniu zwartego nośnika funkcji spektralnych.

miltonianu (6), por. rys. 5(P). Na poziomie jakościowym, obliczenia średniopolowe wydają się zgadzać nad wyraz dobrze z symulacjami numerycznymi; w szczególności są one w stanie odtworzyć zależność szerokości zwartego nośnika od pędu jak również przesunięcie pędu modów o energii zerowej wraz ze zmianą pola krystalicznego. Główna różnica pomiędzy obliczeniami numerycznymi i podejściem średniego pola dotyczy braku wag spektralnych o stosunkowo niskiej amplitudzie i związanej z „flavoronami” typu  $\omega$  [75] w *Ansatzu* Bethego – „flavorony” te musiałyby być opisane przy pomocy czterech fermionów i w związku z tym nie da się ich łatwo uwzględnić w teorii średniopolowej.

Zgodnie ze średniopolową teorią „dużego- $N$ ”, stany wzbudzone „minimalnego” modelu spinowo-orbitalnego (2) mogą być opisane przy pomocy nieoddziałujących kwazicząstek – fermionów z narzuconym więzem  $f_{k\alpha\sigma}^\dagger$ , gdzie  $k$  jest pędem (krystalicznym). Ze względu na to, że każdy z takich pędowych stanów własnych niesie zarówno spinową jak i orbitalną liczbę kwantową, należy uznać, że spinowa i orbitalna liczba kwantowa będą splecione w tych stanach w przestrzeni rzeczywistej – jest to nieco podobna sytuacja do problemu fali spinowo-orbitalnego, dyskutowanego w pracy [78]. Taki wynik zgadza się z wnioskami jakie możnaby wyciągnąć z *Ansatzu* Bethego [67, 69, 75] oraz badań numerycznych [70, 78–80] dla przypadku  $E_z = 0$ . Jednakże zdaje się on być sprzeczny z wynikiem jaki otrzymujemy podczas mapowania problemu spinowo-orbitalnego na efektywny model  $t$ - $J$ : w tym przypadku, gdy  $E_z \gg J$ , stwierdziliśmy powyżej, iż mamy do czynienia z *separacją* spinowo-orbitalną – a nie splecaniem! Jak pogodzić te dwa, z pozoru, sprzeczne wyniki? Okazuje się, że ten pozorny paradoks można rozwiązać poprzez dokładne przyjrzenie się definicji spinowej liczby kwantowej w tych dwóch podejściach. O ile w przypadku średniopolowej teorii „dużego- $N$ ”, elektrony w obydwu orbitalach posiadają spinowe i orbitalne liczby kwantowe, w przypadku mapowania na efektywny model  $t$ - $J$  sytuacja jest zupełnie inna. Wówczas elektrony w orbitalach o niższej (wyższej) energii z punktu widzenia pola krystalicznego posiadają jedynie spinową (orbitalną) liczbę kwantową, odpowiednio. Warto zauważyć, że taki specyficzny wybór bazy jest możliwy jedynie gdy mapowanie pomiędzy dwoma problemami jest możliwe – czyli gdy stan podstawowy układu jest całkiem spolaryzowany orbitalnie (porządek FO).

Niezależnie od wartości pola krystalicznego  $E_z$ , w podejściu średniopolowym teorii „dużego- $N$ ”, widma spinowe i orbitalne mogą zostać rozumiane jako pochodzące od wzbudzeń cząstka-dziura nieoddziałujących fermionów  $f_{k\alpha\sigma}^\dagger$ . W związku z tym zarówno spinowe jak i orbitalne wzbudzenia są zawsze *ułamkowe*, gdyż pojedyncze odwrócenie spinu bądź pseudospinu, mierzone w spinowym bądź orbitalnym dynamicznym czynniku strukturalnym, rozdziela się na dwa niezależne fermiony, przy czym każdy z nich niesie jedynie ułamek liczb kwantowych przypisanych elektronowi lub pojedynczemu operatorowi spinu bądź pseudospinu. Na przykład, wzbudzenie związane z odwróceniem pseudospinu, mierzone przez  $O(k, \omega)$ , które odpowiada zmianie orbitalnej liczby kwantowej o  $\Delta T^z = 1$ , rozszczepia się na dwa fermiony: jeden niosący ( $S^z = \pm 1/2, T^z = 1/2$ ) liczby kwantowe a drugi niosący ( $S^z = \pm 1/2, T^z = -1/2$ ) liczby kwantowe – i, w przeciwieństwie do elektronów, w obu przypadkach nie posiadające ładunku.

Co ciekawe, powyższa sytuacja jest zdecydowanie różna od tej z jaką mamy do czynienia w przypadku łańcucha spinowego, typu Heisenberga, znajdującym się w zewnętrznym polu magnetycznym, por. [H7]. *A priori*, również w tym przypadku możnaby spróbować rozwiązać taki układ używając średniopolowej teorii „dużego- $N$ ”. Niestety metoda ta działa dla takiego układu jedynie dla stosunkowo (w relacji do całki wymiany) niewielkiego zewnętrznego pola magnetycznego. Wówczas mamy jakościową zgodność pomiędzy zwartym nośnikiem wyliczonym numerycznie i przy pomocy średniego pola – choć ilościowo zgodność ta jest zdecydowanie gorsza niż w przypadku spinowo-orbitalnym. Ponadto średniopolowa teoria „dużego- $N$ ” kompletnie załamuje się w przypadku pola magnetycznego mogącego spolaryzować więcej niż 50% spinów w stanie podstawowym – jest to spowodowane tym, że w takim przypadku średniopolowe pasma nie mogą opisać więcej niż połowy spolaryzowanych spinów. Przede wszystkim jednak, średniopolowa teoria „dużego- $N$ ” nie jest w stanie opisać wzbudzeń w przypadku całkowitej polaryzacji stanu podstawowego, tj. gdy układ jest ferromagnetykiem i niskoenergetyczne wzbudzenia są dokładnie opisane przez kwazicząstki niosące spinową liczbę kwantową  $S = 1$  – magnony. Oznacza to, że powyższa teoria średniego pola działa lepiej dla modelu spinowo-orbitalnego z oddziaływaniami o symetrii  $SU(4)$  niż dla układu spinowego z oddziaływaniami o symetrii  $SU(2)$ . Oczywiście takiej sytuacji można było się spodziewać: nie bez powodu ww. teoria średniego pola jest nazywana teorią „dużego  $N$ ” – jest ona bowiem tym lepsza im większe jest  $N$  w modelach o symetrii oddziaływań typu  $SU(N)$  i staje się dokładna w przypadku gdy  $N \rightarrow \infty$  [4, 73].

## VI. Rozwinięcie: orbiton w kwazi-1D tlenku miedzi i wyprowadzenie realistycznego modelu spinowo-orbitalnego

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie publikacji [H2] oraz [H4]*

Głównym testem teorii fizycznych jest ich doświadczalna weryfikacja. W przypadku dyskutowanego powyżej problemu propagacji orbitonu w antyferromagnetyku, sytuacja jest nieco specyficzna. Jest to spowodowane tym, że analiza propagacji wzbudzeń orbitalnych, przedstawiona w Rozdz. III-V, powstała w dużej mierze dzięki temu, że mieliśmy dostęp do danych eksperymentalnych uzyskanych przez J. Schlappę *et al.* pod koniec 2009 roku (zostały one później opublikowane w pracy [H2]). W tym czasie, zaprezentowane nam wyniki eksperymentu RIXS na

krawędzi  $L_3$  miedzi w kwazi-1D tlenku miedzi ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ), por. rys. 6(a) oraz dyskusja poniżej, wzbudziły nasze zainteresowanie, gdyż zaobserwowane widmo wzbudzeń orbitalnych niepokojąco przypominało dość dobrze znane widmo fotoemisji kwazi-1D tlenków miedzi [54, 57]. Była to dość intrygująca sytuacja, bowiem z pozoru wydawało się, że widmo fotoemisji tych związków, będące dobrą ilustracją tzw. separacji spinowo-ładunkowej mającej miejsce w tych kwazi-1D układach [59, 60], nie powinno mieć wiele wspólnego ze wzbudzeniami orbitalnymi obserwowanymi w widmie RIXS. Jednakże, właśnie ten wynik zainspirował nas do zbadania problemu propagacji orbitonu w bardzo prostym, „minimalnym”, modelu spinowo-orbitalnym i do pokazania istnienia mapowania pomiędzy problemem orbitonu w modelu spinowo-orbitalnym i pojedynczej dziury w modelu  $t$ - $J$ , przedstawionego w uprzednich rozdziałach. W związku z tym, nie powinno dziwić, że nie tylko zaproponowany poniżej *realistyczny* model spinowo-orbitalny, przypominający w swych głównych cechach „minimalny” model spinowo-orbitalny, będzie w stanie ilościowo opisać ww. eksperyment RIXS, ale też potwierdzi on, że, sugerowana w poprzednich rozdziałach, separacja spinowo-orbitalna może faktycznie mieć miejsce w układzie silnie skorelowanych elektronów ze spinowymi i orbitalnymi stopniami swobody.

Po tych nieco „publicystycznych” rozważaniach, powróćmy do głównego zagadnienia tego rozdziału – czyli próby zrozumienia zaobserwowanego widma wzbudzeń orbitalnych w RIXS na krawędzi  $L_3$  miedzi w kwazi-1D tlenku miedzi  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , por. rys. 6(a). W przeszłości, ten niedomieszkowany tlenek miedzi, będący izolatorem Motta (typu ładunkowego), był dość dobrze znany z kilku powodów: posiada on bardzo dużą całość wymiany spinowej  $J$ , jego własności magnetyczne mogą być dość dobrze modelowane przez praktycznie 1D model Heisenberga [81–83], a w jego spektrum fotoemisyjnym zaobserwowano separację spinowo-ładunkową [84]. Okazuje się, że to nie są jedyne interesujące cechy tego związku. Tak jak sugeruje to rys. 6(a) również jego spektrum wzbudzeń orbitalnych RIXS jest ciekawe – z trzech powodów: (i) pik zlokalizowany w okolicy 1.85 eV dla  $k = 0$  cechuje słaba dyspersja; (ii) część widma zlokalizowana pomiędzy 2.1 oraz 2.7 eV jest dość silnie zależna od pędu; (iii) pik w okolicy 2.98 eV praktycznie nie posiada dyspersji. Jak można zrozumieć zaobserwowane spektrum wzbudzeń?

Przede wszystkim, zgodnie z teoretycznymi rozważaniami dotyczącymi eksperymentów RIXS [28–30, 85, 86], przekrój czynny eksperymentu RIXS na krawędzi  $L_3$  miedzi, w przybliżeniu dipolowym oraz szybkiej kolizji (fast collision approximation) [85], jest proporcjonalny do orbitalnego dynamicznego czynnika strukturalnego  $O(k, \omega)$  w interesującym nas zakresie energii. W przybliżeniu pojedynczego jonu  $O(k, \omega)$  dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  powinno składać się z czterech pików odpowiadających czterem różnym wzbudzeniom orbitalnym (znanym również jako wzbudzenia  $dd$ ) w powłoce  $3d$ :  $3d_{xz} \equiv xz$ ,  $3d_{yz} \equiv yz$ ,  $3d_{xy} \equiv xy$  oraz  $3d_{3z^2-r^2} \equiv 3z^2 - r^2$ . Jest to spowodowane tym, że jon  $\text{Cu}^{2+}$  w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  znajduje się, w pierwszym przybliżeniu, w polu krystalicznym o symetrii  $D_{4h}$  i posiada pojedynczą dziurę w orbitalu  $3d_{x^2-y^2} \equiv x^2 - y^2$  w stanie podstawowym<sup>7</sup>. Oznacza to, że przekrój czynny RIXS na krawędzi  $L_3$  miedzi jest w interesującym nas zakresie energii dany przez następujące wyrażenie:

$$I(k, \omega) = |L_{xy}(k)|^2 O_{xy}(q, \omega) + |L_{xz}(k)|^2 O_{xz}(k, \omega) + |L_{yz}(k)|^2 O_{yz}(k, \omega) + |L_{3z^2-r^2}(k)|^2 O_{3z^2-r^2}(k, \omega), \quad (8)$$

gdzie  $O_\alpha(k, \omega)$  to orbitalny dynamiczny czynnik strukturalny związany z pojedynczym wzbudzeniem orbitalnym  $\alpha = xz, yz, xy, 3z^2 - r^2$ , natomiast  $L_\alpha(k)$  to lokalny czynnik kształtu (*local form factor*) eksperymentu RIXS, dający się dość łatwo wyliczyć dla procesu RIXS, por. [H4]. Zależność czynników  $L_\alpha(k)$  od pędu  $k$ , w szczególności objaśniona w pracy [H4], jest spowodowana tym, że zmiana w przekazie pędu dla procesu RIXS powoduje zmianę w wektorze polaryzacji fotonów – co z kolei wpływa na przekrój czynny, por. [30, 85, 86].

Proste obliczenie, biorące pod uwagę tylko pole krystaliczne oraz hybrydyzację pomiędzy elektronami na miedzi i na sąsiednich jonach tlenu, sugeruje, że orbital  $xy$  ( $3z^2 - r^2$ ) ma najniższą (najwyższą) energię, natomiast energie orbitali  $xz$  oraz  $yz$  znajdują się pomiędzy tymi dwoma ostatnimi energiami i są zdegenerowane. Taka struktura energii została również potwierdzona w dużo bardziej zaawansowanych kwantowo-chemicznych obliczeniach typu *ab-initio*, por. [H2]. Otrzymane w nich energie wzbudzeń orbitalnych,  $E_{xy} = 1.62$  eV,  $E_{xz/yz} = 2.25/2.32$  eV,  $E_{3z^2-r^2} = 2.66$  eV zgadzają się, z 15% dokładnością, z energiami wyliczonymi dla trzech dominujących pików doświadczalnego widma RIXS dla  $k = 0$ , por. rys. 6(a). Warto już w tym miejscu zauważyć, że, gdy lokalny czynnik kształtu RIXS zostanie wzięty pod uwagę, wówczas część eksperymentalnego widma RIXS o najwyższej energii może zostać dobrze odtworzona przyjmując, że wzbudzenie orbitalne  $3z^2 - r^2$  jest czysto lokalne, tzn.  $O_{3z^2-r^2}(k, \omega) = \delta(\omega - E_{3z^2-r^2})$ , por. część widma o najwyższej energii zaprezentowana na rys. 6. Istotnie, obliczenia teorii funkcjonału gęstości (*density functional theory*, DFT) pokazały, że hybrydyzacja orbitalu  $3z^2 - r^2$  na miedzi z orbitalami na sąsiednich tlenach jest nad wyraz mała w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , tzn. zdecydowanie mniejsza niż możnaby się tego spodziewać ze schematu Slatera-Kostera [87]. To potwierdza, że dobrze widoczna zależność amplitudy pików odpowiadającego orbitalowi  $3z^2 - r^2$  od pędu jest spowodowana jedynie lokalnym czynnikiem kształtu RIXS.

Zatem głównym problemem pozostaje obliczenie orbitalnego dynamicznego czynnika strukturalnego dla wzbudzeń do orbitali  $xy$  oraz  $xz/yz$ , tzn. wyprowadzenie modelu, który będzie w stanie wyjaśnić słabą dyspersję widoczną dla wzbudzenia orbitalnego  $xy$  oraz zdecydowanie silniejszą dyspersję orbitali  $xz/yz$ . Zastanówmy się najpierw co

<sup>7</sup>Dla ułatwienia wszędzie w poniższej analizie używamy języka dziurowego.

może być przyczyną pojawienia się dyspersji wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xz/yz$ . Widzimy, że dolna gałąź tej części widma zdaje się posiadać dyspersję o okresie  $\pi$ , natomiast górna gałąź ma dość specyficzną zależność od pędu  $q$ . Łącznie prowadzi to do tego, że widmo RIXS o energii pomiędzy 2.1 i 2.7 eV wygląda jakby składało się z dwóch „owali”. Jakościowo, sytuacja ta przypomina widmo wzbudzeń orbitalnych wyliczone dla „minimalnego” modelu spinowo-orbitalnego, por. rys. 5(G).

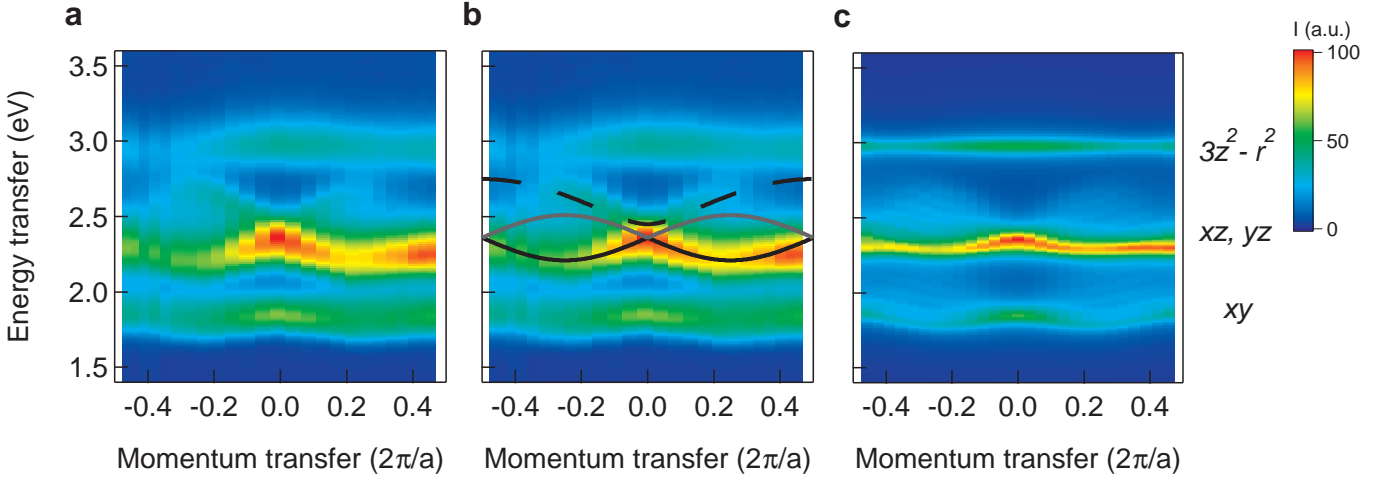
Występowanie takiego podobieństwa spowodowało, że uznaliśmy, iż prawdopodobnie powinno być możliwe wyrowadzenie realistycznego modelu spinowo-orbitalnego, który byłby w stanie opisać propagację wzbudzeń orbitalnych o symetrii  $xy$  oraz  $xz/yz$  w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . Podczas gdy szczegóły wyprowadzenia można znaleźć w pracy [H4], poniżej podsumujemy jego najważniejsze elementy:

- Punkt startowy to prawidłowy model opisujący izolatory Motta typu ładunkowego (model typu „charge transfer”). Model ten, tak jak zostało to opisane wiele lat temu w pracy Zaanena, Sawatzky’ego i Allena [6], powinien poprawnie opisywać niskoenergetyczną fizykę tlenków miedzi. Główna cecha tego modelu jest chyba najlepiej zrozumiana w (używanym w niniejszej pracy) języku dziurowym: otóż dla typowych parametrów tego modelu, koszt energetyczny związany z dodaniem dodatkowej dziury do tzw. niedomieszkowanego układu jest niższy dla przypadku, gdy dziura ta znajdzie się na nieobsadzonej powłoce  $2p$  tlenu (jest to tzw. energia „charge transfer”  $\Delta$ ) niż gdy doda się ją do pojedynczo już obsadzonego orbitalu  $x^2 - y^2$  na miedzi (ten koszt jest związany z odpychaniem kulombowskim na tym samym orbitalu i w tym samym atomie – tzw. hubbardowskim  $U$ ). W związku z tym, stopnie swobody związane z tlenami nie mogą być tak łatwo odcałkowane jak ma to miejsce dla może nieco bardziej standardowych tlenków metali przejściowych z fizyką skorelowaną skoncentrowaną przede wszystkim na jonach metali przejściowych. Podstawowa postać 1D modelu opisującego łańcuchy  $\text{CuO}_3$  w związku  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , włączając w to sugerowane wartości parametrów modelu, została zaproponowana przez R. Neuderta *et al.* [88]. W pracach [H2] oraz [H4] rozszerzyliśmy ww. model, w celu uwzględnienia orbitali  $xy$  oraz  $xz$  na miedzi oraz tych orbitali  $2p$  na tlenie, które, zgodnie ze schematem Slatera-Kostera [87], powinny posiadać silną hybrydyzację z ww. orbitalami  $3d$ . W związku z tym, odpowiedni model typu „charge transfer” zawiera trzy orbitale  $3d$  na miedzi oraz trzy orbitale  $2p$  na tlenie ( $2p_x \equiv p_x$ ,  $2p_y \equiv p_y$ , and  $2p_z \equiv p_z$ ), por. równania (2-5) w artykule [H4], oraz posiada 18 parametrów. Wartości parametrów zostały wzięte z pracy [88]. Dodatkowo parametry modelu nie występujące w tejże pracy zostały uzyskane na podstawie obliczeń DFT wykonanych przez współautorów pracy [H2] lub estymowane z pracy [89]. Przy okazji, od razu warto zaznaczyć, że ponieważ zakładamy, iż łańcuchy  $\text{CuO}_3$  leżą w kierunku  $x$ , możemy założyć, iż wzbudzenie do orbitalu  $yz$  powinno nie przejawiać dyspersji – całka przeskoku z orbitalu  $yz$  wzdłuż kierunku  $x$  łańcucha jest w takim układzie zanedbywalnie mała [87]. Zatem możemy zapisać, że  $O_{yz}(k, \omega) = \delta(\omega - E_{yz})$ .
- Ponieważ  $U$  oraz  $\Delta$  są dużo większe niż wszystkie całki przeskoku ( $t_n$ ) występujące w hamiltonianie, możemy znacząco uprościć model „charge transfer”, przeprowadzając rachunek zaburzeń w  $t_n/\Delta$  oraz  $t_n/U$ .
- W zerowym rzędzie rachunku zaburzeń w całkach przeskoku  $t_n$  modelu „charge transfer” i zakładając wypełnienie jednej dziury na jon miedzi, silne odpychanie hubbardowskie  $U$  oraz znacząca energia „charge transfer”  $\Delta$  powodują, że  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  jest izolatorem Motta typu ładunkowego – na każdym jonie miedzi w układzie lokalizuje się dokładnie jedna dziura.
- Drugi rząd rachunku zaburzeń<sup>8</sup> w całkach przeskoku  $t_n$  prowadzi do stosunkowo silnej renormalizacji lokalnych energii (tj. „on-site energies”) wzbudzeń orbitalnych widocznych w doświadczeniu. Jest to spowodowane tym, że w tym rzędzie stany własne układu to stany typu „bonding” i „antibonding”, pomiędzy orbitalami miedzi i sąsiednich tlenów. Warto jednak zaznaczyć, że w poniższej analizie lokalna energia wzbudzeń orbitalnych będzie wzięta z kwantowochemicznych obliczeń typu *ab-initio* dla małych klastrów. W związku z tym wkład od drugiego rzędu rachunku zaburzeń zostanie zaniebany w poniższej analizie.
- Najciekawszy wkład otrzymujemy w czwartym rzędzie rachunku zaburzeń w całkach przeskoku  $t_n$  – są to tzw. procesy nadwymiany w tlenkach metali przejściowych [90]. Ten wkład definiuje dominującą część modelu spinowo-orbitalnego i może być podzielony na trzy wyraźnie różne części:
  - Gdy obydwie dziury na dwóch sąsiednich atomach miedzi znajdują się w orbitalu  $x^2 - y^2$  – otrzymujemy następujący hamiltonian *spinowej* nadwymiany:

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = J(1 + R) \sum_{\langle i, j \rangle} \mathcal{P}_{i, j} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right), \quad (9)$$

gdzie operator  $\mathbf{S}_i$  jest operatorem spinu  $S = 1/2$  znajdującego się na jonie miedzi  $i$ , operator projekcji  $\mathcal{P}_{i, j}$  „troszczy się” o to by nie było wzdudzeń orbitalnych na sąsiednich miejscach  $\langle i, j \rangle$ , całka wymiany spinowej

<sup>8</sup>Wkłady pierwszego rzędu (jak i kolejne nieparzystego rzędu) znikają dla tego modelu.



Rysunek 6: **Orbiton w kwazi-1D tlenku miedzi w doświadczeniu i teorii** (a) Eksperymentalne widmo RIXS, otrzymane dla krawędzi  $L_3$  miedzi związku  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , zawierające cztery wzbudzenia orbitalne [ $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{3z^2-r^2}$ ; patrz legenda po prawej stronie panelu (c)]. Jako że energia fotonów w ww. eksperymencie RIXS jest  $\sim 930$  eV, nie wszystkie pędy pierwszej strefy Brillouina są osiągalne (por. biała część spektrum dla  $k \sim \pm\pi$ ) [86]. (b) Tak jak (a), ale z relacjami dyspersji danymi przez *Ansatz* spinowo-orbitalny, pokazującymi dyspersje „czystego” orbitonu (linie ciągłe) oraz krawędź kontinuum spinowo-orbitalnego dla wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $3d_{xz}$ . (c) Teoretyczne widmo wzbudzeń orbitalnych otrzymane dla realistycznego modelu spinowo-orbitalnego wyprowadzonego dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (przy czym czynniki kształtu RIXS są w nim już wzięte pod uwagę). [Wszystkie panele oraz podpis zaadoptowany z rys. 4 artykułu [H2]]

jest dana wzorem  $J = \frac{4t_\sigma^4}{(\Delta_x + V_{dp})^2} \frac{1}{U}$ , natomiast  $R = \frac{2U}{2\Delta_x + U_p}$  jest czynnikiem odpowiedzialnym za niezerowe procesy nadwymiany na tlenie (dzięki czemu zostały wzięte pod uwagę zarówno procesy nadwymiany Goodenougha jak i Andersona). Poza tym  $t_\sigma$  jest (zrenormalizowaną ze względu na silną kowalencję, por. [H4]) całką przeskoku pomiędzy orbitalem  $x^2 - y^2$  na miedzi i orbitalem  $p_x$  na sąsiednim tlenie w łańcuchu  $\text{CuO}_3$ ,  $\Delta_x$  jest energią „charge transfer” dla orbitalu  $p_x$  na tlenie,  $V_{dp}$  jest oddziaływaniem odpychającym pomiędzy dziurą na tlenie oraz na sąsiedniej miedzi, mającym swoje źródło w oddziaływaniu kulombowskim. Wartość całki spinowej wymiany wyliczona w ten sposób [ $J(1 + R) \approx 0.24\text{eV}$ ] dobrze zgadza się z wartością otrzymaną doświadczalnie z nieelastycznego rozpraszania neutronów ( $J = 0.24$  eV [91]) jak również z dyskutowanym tutaj eksperymencie RIXS ( $J \approx 0.25$  eV, por. rys. 3 w [H2]).

- Gdy jedna dziura na atomie miedzi znajduje się w orbitalu  $x^2 - y^2$  a druga w orbitalu  $xz$  – otrzymujemy następujący hamiltonian *spinowo-orbitalnej* nadwymiany:

$$\mathcal{H}_{xz} = \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + A) \left[ BT_i^z T_j^z + \frac{C}{2} (T_i^+ T_j^- + T_i^- T_j^+) + D \right], \quad (10)$$

gdzie operator  $\mathbf{T}_i$  jest operatorem orbitalnego pseudospinu  $T = 1/2$  – przy czym  $T_i^z$  jest różnicą operatorów gęstości na orbitalu  $x^2 - y^2$  oraz  $xz$  [ $T_i^z = (n_{i,x^2-y^2} - n_{i,xz})/2$ ]. Wszystkie parametry modelu są zdefiniowane szczegółowo w [H4]. Tu zwracamy uwagę jedynie na  $C = J_{xz}(R_1 + R_2 + r_1 + r_2)$ , który jest kluczowym parametrem, odpowiedzialnym za przeskok wzbudzenia orbitalnego pomiędzy najbliższymi węzłami sieci. Parametr ten zależy od całki wymiany orbitalnej  $J_{xz} = \frac{(2t_\pi \bar{t}_\sigma)^2}{(\Delta_z + V_{dp})(\Delta_x + V_{dp})} \frac{1}{U}$ , oraz czterech czynników ( $R_1, R_2, r_1, r_2$ ), które mają swoje źródło w czterech procesach nadwymiany – dwa dla niskospinowych stanów wirtualnych procesu nadwymiany z dwoma dziurami na miedzi lub na tlenie oraz dwa dla wysokospinowych stanów wirtualnych procesu nadwymiany z dwoma dziurami na miedzi lub na tlenie (czynniki te zależą od wymiany Hunda oraz energii „charge transfer”, por. [H4]). Poza tym,  $t_\pi$  jest całką przeskoku pomiędzy orbitalem  $xz$  oraz sąsiednim orbitalem  $p_z$  w łańcuchu  $\text{CuO}_3$ , a  $\Delta_z$  to energia „charge transfer” dla orbitalu  $p_z$  na tlenie.

- Gdy jedna dziura na atomie miedzi znajduje się w orbitalu  $x^2 - y^2$  a druga w orbitalu  $xy$  – otrzymujemy następujący hamiltonian *spinowo-orbitalnej* nadwymiany:

$$\mathcal{H}_{xy} = \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + A') \left[ B' T_i'^z T_j'^z + \frac{C'}{2} (T_i'^+ T_j'^- + T_i'^- T_j'^+) + D' \right], \quad (11)$$



gdzie operator  $\mathbf{T}'_i$  jest operatorem orbitalnego pseudospinu  $T' = 1/2$  przy czym  $T'^z_i$  jest różnicą operatorów gęstości na orbitalu  $x^2 - y^2$  oraz  $xy$  [ $T'^z_i = (n_{i,x^2-y^2} - n_{i,xy})/2$ ]. Znów wszystkie parametry są szczegółowo zdefiniowane w pracy [H4], a poniżej wypisujemy *explicitie* jedynie parametr  $C' = J_{xy}(R'_1 + R'_2 + r'_1 + r'_2)$  – gdzie  $J_{xy} = \frac{(2\tilde{t}_\pi \tilde{t}_\sigma)^2}{(\Delta_y + V_{dp})(\Delta_x + V_{dp})} \frac{1}{U}$ , cztery czynniki ( $R'_1, R'_2, r'_1, r'_2$ ) znów mające swoje źródło w czterech procesach nadwymiany,  $\tilde{t}_\pi$  bedace (znormalizowaną ze względu na silną kowalencję, por. [H4]) całą przeskoku pomiędzy orbitalem  $xy$  oraz orbitalem  $p_y$  w łańcuchu  $\text{CuO}_3$ , oraz  $\Delta_y$  będące energią „charge transfer” dla orbitalu  $p_y$  na tlenie.

- Wyprowadziwszy realistyczny model spinowo-orbitalny, jesteśmy teraz gotowi do obliczenia orbitalnego dynamicznego czynnika strukturalnego – dla pojedynczego wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xz$

$$O_{xz}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \left\langle \psi \left| T_k^- \frac{1}{\omega + E_\psi - \mathcal{H}_{\text{spin}} - \mathcal{H}_{xz} + i\eta} T_k^+ \right| \psi \right\rangle, \quad (12)$$

jak również dla pojedynczego wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xy$

$$O_{xy}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \left\langle \psi \left| T_k'^- \frac{1}{\omega + E_\psi - \mathcal{H}_{\text{spin}} - \mathcal{H}_{xy} + i\eta} T_k'^+ \right| \psi \right\rangle, \quad (13)$$

gdzie w obydwu przypadkach  $|\psi\rangle$  jest stanem podstawowym do energii  $E_\psi$ , tj. stanem niezawierającym wzbudzeń orbitalnych.

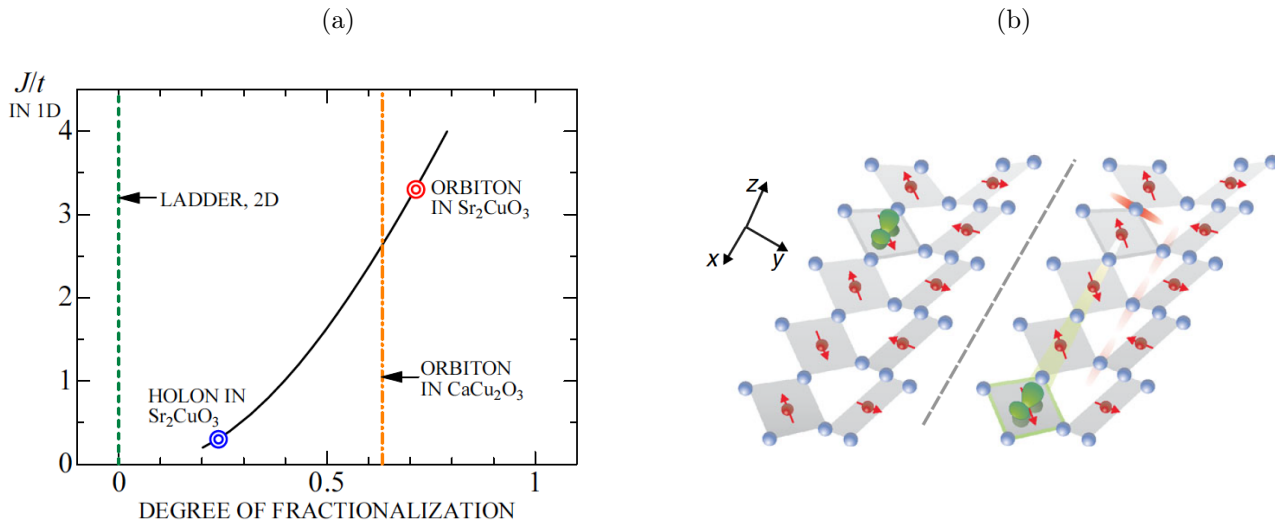
- Orbitalny dynamiczny czynniki strukturalne jest wyliczony przy użyciu mapowania na efektywny model  $t$ - $J$  – osobno dla każdego wzbudzenia orbitalnego. Aczkolwiek mapowanie to generalnie wygląda tak jak w przypadku opisanym w rozdz. III, istnieją dwie istotne różnice. Po pierwsze, tym razem procedura ta nie jest ściśła, gdyż realistyczny model spinowo-orbitalny pozwala na propagację wzbudzenia orbitalnego, bez zachowywania spinu elektronu we wzbudzonym orbitalu. Szczęśliwie, taki proces, który istnieje z uwagi na skończone oddziaływanie Hunda  $J_H$ , ma, w relacji do pozostałych procesów nadwymiany, stosunkowo mały wkład ( $\propto J_H/U \sim 0.1 - 0.2$ ) i może zostać zaniedbany. Po drugie, również z uwagi na skończone oddziaływanie Hunda, mapowanie prowadzi do niewielkiej (10%) zależności spinowej całek przeskoku efektywnego modelu  $t$ - $J$  – również ten fakt jest zaniedbany.

Podsumowując, otrzymujemy, że problem orbitalnego dynamicznego czynnika strukturalnego dla pojedynczego wzbudzenia orbitalnego  $xz$  może zostać zmapowany na problem pojedynczej dziury w efektywnym modelu  $t$ - $J$ , (4-5), przy czym w tym przypadku mamy:  $t \rightarrow (3R_1 + R_2 + 3r_1 + r_2)/8J_{xz}$  and  $J \rightarrow J(1 + R)/2$ . Podobnie postępujemy w przypadku orbitalnego dynamicznego czynnika strukturalnego dla pojedynczego wzbudzenia orbitalnego  $xy$  – otrzymujemy, że możemy użyć odpowiedni model  $t$ - $J$  z  $t \rightarrow (3R'_1 + R'_2 + 3r'_1 + r'_2)/8J_{xy}$  (natomiast  $J$  jest takie samo jak w przypadku orbitalu  $xz$ ). Dodatkowo przyjmujemy, że w definicji funkcji spektralnej [równanie (4)], lokalny („on-site”) koszt pojedynczego wzbudzenia orbitalnego, który był równy wartości pola krystalicznego w przypadku modelu „minimalnego”, jest wyliczony wprost z kwantowochemicznych obliczeń *ab-initio*, tzn. mamy:  $E_z \rightarrow E_{xz}$  oraz  $E_z \rightarrow E_{xy}$ , odpowiednio dla każdego przypadku. Takie podejście pozwoli na lepszą zgodność teorii z eksperymentem.

- Obydwa problemy pojedynczej dziury w efektywnym modelu  $t$ - $J$  są rozwiązane metodą dokładnej diagonalizacji na skończonym klastrze.

Przekrój czynny RIXS, obliczony na podstawie równania (8) i zawierający m.in. orbitalny dynamiczny czynniki strukturalny dla wzbudzeń o symetrii  $xz$  oraz  $xy$ , jest pokazany na rys. 6(c). Okazuje się, że wykazuje on nie tylko jakościową, ale też w dużej mierze ilościową zgodność z eksperymentalnym widmem RIXS widocznym na rys. 6(a). W szczególności, wynik teoretyczny odtwarza obserwowaną eksperymentalnie dyspersję wzbudzeń orbitalnych – tak jak np. ich okres w przybliżeniu wynoszący  $\pi$  czy też minima znajdujące się w punktach o  $q \pm \pi/2$ . To samo może być powiedziane o szerokości i kształcie „owali”, równie dobrze widocznych w doświadczalnym i teoretycznym widmie. Ponadto również podobne są względne wagi spektralne obserwowane w widmach teoretycznych i eksperymentalnych. Wydaje się, że główna różnica pomiędzy teorią a eksperymentem jest związana z nieco mniejszą dyspersją wzbudzenia orbitalnego  $xz$  w teorii niż w doświadczeniu. Być może uwzględnienie w obliczeniach skończonego, ale małego, oddziaływania spin-orbita pomogłoby rozwiązać ten problem – bowiem mieszałoby ono wzbudzenia orbitalne  $xz$  oraz  $yz$ , co mogłoby doprowadzić do skończonej dyspersji dla wzbudzenia o dominującej symetrii  $yz$  i efektywnie nieco większej dyspersji obserwowanej dla pików o energii rzędu 2.1 eV.

Silne efekty kowalencyjne prowadzą do zdecydowanie większej całki przeskoku  $t$  w 1D efektywnym modelu  $t$ - $J$  dla orbitonu  $xz$  niż dla orbitonu  $xy$ . W związku z tym orbiton  $xz$  posiada większą dyspersję niż orbiton  $xy$  i charakterystyczne cechy widma spinowo-orbitalnego, dobrze znane z rozdz. III oraz IV, są dużo lepiej widoczne dla orbitonu  $xz$  niż dla orbitonu  $xy$ , por. rys. 6(a), (c) z rys. 5(G). To, że propagację orbitonu  $xz$  faktycznie można opisać w języku separacji spinowo-orbitalnej, dobrze widać, gdy użyjemy *Ansatzu* separacji spinowo-orbitalnej



Rysunek 7: **Wyjaśnienie separacji spinowo-orbitalnej w tlenku miedzi o strukturze drabinowej** (a) Tzw. stopień ułamkowości w różnych efektywnych modelach  $t$ - $J$  uzyskany z dokładnej diagonalizacji dla geometrii: izotropowej drabiny (linia przerywana), anizotropowej drabiny realizowanej w związku  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  (linia przerywano-kropkowana) oraz 1D łańcucha w funkcji  $\frac{J}{t}$  (linia ciągła). Przypadek  $J \approx 0.4t$  ( $J \approx 3.3t$ ) odpowiada separacji spinowo-ładunkowej (spinowo-orbitalnej) w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . (b) Schematyczny rysunek pokazujący propagację orbitonu w dwu-nożnej zwichrowanej (*buckled*) drabinie  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ : gdy orbiton  $xz$  (zaznaczony na zielono) porusza się (por. lewe i prawe panele), kreuje on jedynie pojedynczą domenę magnetyczną nie tylko dlatego, że domeny magnetyczne na szczeblach (jasnoczerwony) mogą zostać zaniedbane (ze względu na słabe oddziaływanie pomiędzy spinami na szczeblu), ale też dlatego, że orbiton ten może poruszać się jedynie wzdłuż jednej, z góry określonej, nogi drabiny (jest to spowodowane kierunkowością dozwolonych przeskoków z orbitalu  $xz$ ). [Panele oraz podpis zaadoptowany z rys. 4 oraz rys. 1 artykułu [H5]]

(zaadaptowanego z przypadku spinowo-ładunkowego [55, 56]) do opisu otrzymanego widma orbitonu  $xz$ , por. rys. 6(b). Otrzymujemy wówczas, że dolna gałąź doświadczalnej funkcji spektralnej orbitalu  $xz$  jest dana relacją dyspersji  $E_{xz} - 2t \sin |k|$  (gdzie  $t \rightarrow (3R_1 + R_2 + 3r_1 + r_2)/8J_{xz}$ , patrz wyżej) i ma całkowicie orbitonowy charakter, *vide* ciągła linia na rys. 6(b). Natomiast interpretacja pozostałej części spektrum orbitalu  $xz$  jest następująca: widmo to jest ograniczone z góry przez relację dyspersji  $E_{xz} + \sqrt{4J^2 + 4t^2 + 8tJ \cos k}$  (gdzie  $J \rightarrow J(1 + R)/2$ , patrz wyżej), świadcząca o generalnie spinowo-orbitalnym charakterze całego widma, oraz posiada niezbyt silnie widoczną dyspersję o czysto orbitonowym charakterze daną przez  $E_{xz} + 2t \sin |k|$ . Łącznie te dodatkowe obliczenia jeszcze raz utwierdzają nas w przekonaniu, że eksperyment RIXS na krawędzi  $L_3$  miedzi  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  zaobserwował kolektywne wzbudzenia orbitalne – orbitony.

Czy istnieją inne podejścia teoretyczne mogące wyjaśnić dane eksperymentalne równie dobrze? Oczywiście nigdy nie możemy całkowicie wykluczyć takiej sytuacji. Należałoby zatem wymienić kilka takich konkurencyjnych scenariuszy – wszystkie one dają jednak zdecydowanie gorszą zgodność teorii z eksperymentem (por. [H4]): (i) pojawienie się efektywnej dyspersji w widmie na skutek pędowej zależności lokalnych czynników kształtu RIXS, (ii) rozwiązanie ww. modelu w przybliżeniu średniego pola i liniowych fal orbitalnych, (iii) obserwacja wzbudzeń ładunkowych i separacji spinowo-ładunkowej w RIXS, (iv) obserwowana dyspersja pochodząca z propagujących się wzbudzeń ładunkowych na tlenach.

## VII. Rozwinięcie: orbiton w tlenku miedzi o strukturze drabinowej i „trwałość” separacji spinowo-orbitalnej

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie publikacji [H5]*

Zaobserwowane widmo wzbudzeń orbitalnych w kwazi-1D tlenku miedzi,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , zostało bardzo dobrze wyjaśnione przy użyciu 1D modelu spinowo-orbitalnego. Dzięki temu możliwe było zaobserwowanie, po raz pierwszy tak jednoznacznie, znaczącej dyspersji orbitonu oraz separacji spinowo-orbitalnej. Można się zastanawiać czy powyższy związek jest jedynym, w którym taka fizyka może zostać zaobserwowana. Poniżej pokrótce opiszemy inny eksperyment RIXS, dotyczący związku  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , i pokażemy, że również jego widmo RIXS pokazuje podobną fizykę orbitalną jak  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  – i to pomimo tego, że jony miedzi w  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  tworzą sieć niemającą tak jednoznacznie 1D charakteru.

$\text{CaCu}_2\text{O}_3$  jest układem, w którym jony miedzi tworzą sieć dwu-nożnych, zwichrowanych (*buckled*), drabin [92, 93]. Jednakże, poza inną geometrią sieci, związek ten bardzo mocno przypomina  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ : ze względu na silne korelacje

jest to izolator Motta (typu ładunkowego) ze zlokalizowanymi dziurami w orbitalach  $x^2 - y^2$  na jonach  $\text{Cu}^{2+}$ . Naturalnie procesy nadwymiany również występują w tym związku. Prowadzą one do silnego, aczkolwiek dwa razy słabszego niż w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , oddziaływania Heisenberga pomiędzy, zlokalizowanymi na jonach miedzi, spinami  $S = 1/2$  wzdłuż każdej z nóg drabiny. Ponadto z powodu zwichrowania drabin, oddziaływanie pomiędzy spinami na szczyblach drabin jest dużo (o czynnik 10) słabsze niż wzdłuż nóg drabin. Prowadzi to do tego, że model spinowy dla  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  o wiele bardziej przypomina 1D spinowy model dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  niż mogłoby się wydawać analizując jedynie jego strukturę krystaliczną [93].

Widmo otrzymane w doświadczeniu RIXS, przeprowadzonym na krawędzi  $L_3$  miedzi w  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , wykazuje stosunkowo podobne spektrum wzbudzeń orbitalnych, jak otrzymane w przypadku  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , por. rys. 2 oraz 3 pracy [H5]. Ponownie widmo to składa się z trzech dobrze widocznych pików występujących dla energii wzbudzeń pomiędzy 1.5 i 2.5 eV. Porównując energię poszczególnych pików z energiami wzbudzeń orbitalnych otrzymanych z kwantowochemicznych obliczeń *ab-initio* [94] możemy łatwo zidentyfikować pik o najniższej (najwyższej) energii jako odpowiadający wzbudzeniu orbitalnemu o symetrii  $xy$  ( $3z^2 - r^2$ ). Powyższe wzbudzenia nie posiadają dyspersji, gdyż teoretycznie obliczony przekrój czynny RIXS, zakładający tylko lokalne wzbudzenia orbitalne, dobrze opisuje tę część spektrum. Z inną sytuacją mamy do czynienia w przypadku widma związanego ze wzbudzeniami orbitalnymi  $xz/yz$  – wykazują one bowiem silną dyspersję.

Czy jesteśmy w stanie *opisać teoretycznie* zaobserwowaną eksperymentalnie sytuację, w szczególności brak dyspersji dla wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xy$  oraz dyspersję dla wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xz/yz$ ? Okazuje się, że faktycznie jest to możliwe – por. dobrą zgodność pomiędzy eksperymentem a teorią, pokazaną na rys. 3 w pracy [H5]. W tym celu przeprowadzona została w pracy [H5] podobna analiza jak przedstawiona w rozdz. VI dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  – aczkolwiek wymagało to nieco więcej pracy, gdyż sytuacja w tym związku jest nieco bardziej skomplikowana. Poniżej wymienimy główne różnice pomiędzy modelami opisującymi te dwa związki (więcej szczegółów można znaleźć w pracy [H5]):

- Model typu „charge transfer” został zdefiniowany na zwichrowanej dwu-nożnej drabinie, a nie na łańcuchu 1D. Całki przeskoku w tym modelu zostały uzyskane z obliczeń DFT wykonanych przez współautorów pracy [H5] przy użyciu kodu FPLO [95]. Pozwoliło to otrzymać prawidłowe całki przeskoku dla specyficznej geometrii zwichrowanej drabiny, bez konieczności „uciekania się” do nieuzasadnionych przybliżeń. Na marginesie warto zaznaczyć, że pozostałe parametry modelu powinny być podobne jak w pozostałych niskowymiarowych tlenkach miedzi, i, tak jak w pracy dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , zostały wzięte z artykułu [88].
- W konsekwencji, model spinowy, otrzymany z modelu „charge transfer” w czwartym rzędzie rachunku zaburzeń, jest zdefiniowany na dwu-nożnej drabinie i jest dany hamiltonianem:

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = J_{\text{rung}} \sum_{\langle i,j \rangle || \text{rung}} \mathcal{P}_{i,j} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) + J_{\text{leg}} \sum_{\langle i,j \rangle || \text{leg}} \mathcal{P}_{i,j} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right), \quad (14)$$

gdzie  $\mathcal{P}_{i,j}$  jest zdefiniowane jak w równaniu (9) a z powodu zwichrowania drabiny model jest bardzo anizotropowy tzn.  $J_{\text{rung}} \approx J_{\text{leg}}/12$ , cf. Refs [27, 93].

- Istotna różnica pojawia się podczas wyprowadzenia modelu spinowo-orbitalnego dla wzbudzenia do orbitalu  $xy$ . Okazuje się, że przeskok z tego orbitalu wzdłuż nogi drabiny jest blokowany na skutek dość specyficznej relacji pomiędzy zakazem Pauliego oraz kowalencją, związaną z dużą całką przeskoku pomiędzy orbitalem  $p_y$  na tlenie znajdującym się w nodze jednej z drabin i orbitalem  $x^2 - y^2$  na miedzi w sąsiedniej drabinie. Jak to zostało wyjaśnione w szczegółach w pracy [H5], w związku z powyższym, koherentna propagacja wzdłuż nogi drabiny z orbitalu  $xy$  jest silnie stłumiona. W związku z tym możemy modelować powyższe wzbudzenie używając jedynie lokalnego modelu (ruch wzdłuż szczybla nie był analizowany w rozważanym eksperymencie RIXS).
- Problem odpowiedniego modelu dla orbitalu  $xz$  możnaby uznać za „odwrotny” w stosunku do problemu dla orbitalu  $xz$ : procesy nadwymiany spinowo-orbitalnej są dozwolone wzdłuż nogi drabiny (opisany powyżej efekt dla orbitalu  $xy$  nie jest tutaj istotny), natomiast przeskoki wzdłuż szczybla drabiny znikają z uwagi na 1D charakter przeskoków z orbitalu  $xz$  w płaszczyźnie  $xy$  [por. rys. 7(b)]. W konsekwencji otrzymujemy 1D hamiltonian nadwymiany spinowo-orbitalnej, odpowiedzialny za propagację wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xz$ :

$$\mathcal{H}_{xz} = \sum_{\langle i,j \rangle || \text{leg}} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + A) \left[ BT_i^z T_j^z + \frac{C}{2} (T_i^+ T_j^- + T_i^- T_j^+) + D \right], \quad (15)$$

przy czym parametry powyższego modelu różnią się ilościowo od parametrów modelu dla  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

Podobnie jak poprzednio, dzięki wykorzystaniu opisanej w rozdz. III procedury mapowania, problem propagacji wzbudzenia orbitalnego o symetrii  $xz$  z hamiltonianem danym równaniami (14-15) można wyrazić poprzez efektywny problem pojedynczej dziury w modelu opisanym hamiltonianem typu  $t$ - $J$ . Tym razem jednak, co prawda przeskoki  $t$  w wyprowadzonym modelu  $t$ - $J$  mają czysto 1D charakter, część magnetyczna modelu  $\propto J$  nie jest *stricte* 1D, gdyż istnieje niewielkie oddziaływanie pomiędzy spinami na tym samym szczeblu, por. 14. Tym niemniej funkcja spektralna wyliczona z tego modelu przy użyciu dokładnej diagonalizacji na drabinie o rozmiarze  $14 \times 2$  jest bardzo podobna do widma otrzymanego dla 1D modelu, por. rys. 3 w pracy [H5]. Oznacza to, że prawdopodobnie separacja spinowo-orbitalna może faktycznie mieć miejsce również w tym przypadku. Z drugiej jednak strony, znany jest wynik stanowiący, że widmo wzbudzeń spinowych  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  dla energii  $E \ll J_{\text{rung}}$  nie jest dobrze opisane przez 1D wzbudzenia spinowe [92];

W celu ustalenia czy separacja spinowo-orbitalna faktycznie może mieć miejsce dla interesującej nas skali energetycznej tego modelu, zdefiniowaliśmy tzw. „stopień ułamkowości” jako stosunek korelacji  $\lambda(r)$  w  $r = \infty$  oraz w węźle  $r = 1$ , gdzie  $\lambda$  jest zdefiniowane jako korelacja pomiędzy orbitalnym (bądź ładunkowym w przypadku separacji spinowo-ładunkowej) stopniem swobody w węźle  $i = 1$  oraz spinowym stopniem swobody w węźle  $i + r$ . Wielkość ta pokazuje jak dobrze spinon oraz orbiton (bądź holon) się separują na skutek wprowadzenia wzbudzenia orbitalnego (bądź ładunkowego) do układu; może ona przyjmować wartości pomiędzy 0 (brak separacji) a 1 (kompletna separacja). W celu uzyskania wartości korelacji w nieskończoności, numeryczne obliczenie ww. wielkości wymagało przeprowadzenia skalowania wyniku w zależności od rozmiaru sieci. Wyniki, otrzymane dla różnych modeli i ich parametrów są pokazane na rys. 7(a). Sugerują one, że „stopień ułamkowości” jest skończony dla modelu opisującego wzbudzenie orbitalne o symetrii  $xz$  w  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  i przyjmuje niewiele mniejszą wartość niż w przypadku orbitonu w  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .

Co ciekawe „stopień ułamkowości” w przypadku separacji spinowo-orbitalnej w układzie nie do końca 1D ( $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ) jest wyższy niż w przypadku separacji spinowo-ładunkowej w układzie posiadającym zdecydowanie bardziej 1D charakter ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ), por. rys. 7(a). Istnieją trzy powody zaistnienia takiej sytuacji: (i) wzbudzenia spinowe w zwichrowanej drabinie w  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  są spinonami w istotnej dla eksperymentu skali energetycznej, por. rys. 7(b); (ii) ruch wzbudzenia orbitalnego odbywa się tylko wzdłuż nogi drabiny (tzn. jest *stricte* 1D) z uwagi na kierunkowy charakter przeskoków z orbitalu  $xz$  w płaszczyźnie  $xy$ , por. rys. 7(b); (iii) różne stosunki prędkości spinonu względem orbitonu oraz spinonu względem holonu powodują, że spinon może szybciej „uciec” od orbitonu niż od holonu, umożliwiając łatwiejszą separację od spinonu w przypadku spinowo-orbitalnym. Warto zwrócić uwagę, że druga i trzecia sytuacja jest typowa dla problemu separacji spinowo-orbitalnej. Oznacza to, że separacja spinowo-orbitalna jest generalnie bardziej „wytrwała” (*robust*) niż separacja spinowo-ładunkowa i w związku z tym może być łatwiej obserwowana w układach, które nie są ściśle 1D.

### VIII. Rozwinięcie: orbiton w kwazi-2D tlenku irydu oraz rola efektu Jahna-Tellera

*Niniejszy rozdział powstał na podstawie publikacji [H3] oraz (częściowo) [H8]*

W poprzednich rozdziałach pokazaliśmy, że orbiton może być stosunkowo dobrze widoczny w: układzie opisywanym modelem czysto 1D ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , por. rozdz. VI) oraz w układzie o geometrii drabiny ( $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , por. rozdz. VII). Ze względu na to, że drabina w związku  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  była zwichrowana, oddziaływanie na szczeblu drabiny było niewielkie i w obydwu przypadkach mieliśmy do czynienia z układami o charakterze w dużej mierze 1D. Ciekawa jest zatem sytuacja związku, którego fizyka spinowo-orbitalna byłaby opisywana przez model na sieci 2D lub 3D. Jak wyglądałaby wówczas propagacja orbitonu?

Dyskusja teoretyczna zaprezentowana w rozdz. III-IV sugeruje, że propagacja orbitonu w 2D antyferromagnetyku jest wyraźnie inna niż w przypadku 1D. Co prawda mapowanie działa również na sieci 2D, ze względu na brak separacji spinowo-orbitalnej i ubieranie orbitonu we wzbudzenia spinowe, orbiton powinien być wówczas zdecydowanie dużo mniej ruchliwy. Na przykład prosty, ale stosunkowo realistyczny, 2D model spinowo-orbitalny, z dwoma nierównoważnymi całkami przeskoku został zaproponowany w pracy [H3]. Mapowanie tego modelu na model typu  $t$ - $J$  prowadzi do efektywnego przeskoku  $t = 2t_1t_2/U$  w modelu  $t$ - $J$ . Tutaj  $t_1$  ( $t_2$ ) oznacza całkę przeskoku elektronu pomiędzy orbitalami stanu podstawowego (wzbudzonego), a (tak jak poprzednio)  $U$  jest odpychaniem Hubbarda. Dla kwazi-2D tlenków miedzi można przyjąć, że  $t_2 \approx t_1/2$ , gdy orbital w stanie podstawowym ma symetrię  $x^2 - y^2$  a w stanie wzbudzonym jest to jeden z orbitali  $t_{2g}$ . To powoduje, że  $J \approx 4t$  w efektywnym modelu  $t$ - $J$ , gdyż  $J \approx 4t_1^2/U$ . Funkcja spektralna dla jednej dziury w takim 2D modelu  $t$ - $J$ , otrzymana poprzez mapowanie na problem spinowo-polaronowy i rozwiązanie w samozgodnym przybliżeniu Borna [63], posiada wyraźnie widoczną kwazicząstkę o silnie zrenormalizowanej dyspersji  $W \approx 0.125J$ , por. rys. 1(c)-(d) w [H3]. Oznacza to, że dla rzeczywistych parametrów kwazi-2D tlenków miedzi można się spodziewać, iż  $W \sim 10$  meV – co jest wielkością zdecydowanie poniżej obecnej rozdzielczości eksperymentów RIXS. W związku z tym nie powinniśmy się dziwić, że jak dotąd dyspersja orbitonu nie została zaobserwowana w kwazi-2D tlenkach miedzi<sup>9</sup> i wzbudzenia orbitalne

<sup>9</sup>Stosunkowo niewielka dyspersja wzbudzeń orbitalnych została zaobserwowana w *domieszkowanych* kwazi-2D tlenkach miedzi [96]. Jednakże, z powodu domieszkania, można spodziewać się, że dyspersja ta jest związana z ruchem dziur w tych związkach.

w tychże związkach (zwane również wzbudzeniami  $dd$ ) z reguły są uważane za czysto lokalne, por. [97].

Okazuje się, że orbitony mogą zostać zaobserwowane w innej klasie kwazi-2D tlenków metali przejściowych: rodzinie kwazi-2D tlenków irydu, reprezentowanej przez  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  i  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ ,<sup>10</sup> mającej dość podobną strukturę krystaliczną oraz elektronową (przynajmniej na poziomie obliczeń DFT) jak kwazi-2D tlenki miedzi [98, 99]. Co prawda pojedynczy jon  $\text{Ir}^{4+}$  w tym związku posiada konfigurację elektronową  $5d^5$ , to okazuje się, że pole krystaliczne oraz stosunkowo silne oddziaływanie spin-orbita  $\xi$  powłoki  $5d$  irydu (ok. 0.4 eV, por. [100]) znacząco upraszczają problem. W języku dziurowym otrzymujemy bowiem, że jon irydu posiada pojedynczą dziurę w podwójnie zdegenerowanym stanie podstawowym z efektywnym całkowitym momentem pędu  $j = 1/2$  [ $j = l + s$  gdzie  $l = 1$  jest (efektywnym) orbitalnym momentem pędu podpowłoki  $t_{2g}$ , a  $s = 1/2$  jest spinowym momentem pędu pojedynczej dziury]. Silne oddziaływanie pochodzenia kulombowskiego lokalizuje dziury na jonach irydu, prowadząc do stanu podstawowego będącego izolatorem Motta (typu Motta-Hubbarda) oraz do niskoenergetycznej fizyki opisywanej efektywnymi oddziaływaniami pomiędzy spin-orbitalami  $j = 1/2$ . Te ostatnie biorą swój początek przede wszystkim w procesach nadwymiany pomiędzy dziurami zlokalizowanymi na sąsiednich jonach irydu. Co ciekawe, procesy te prowadzą do oddziaływania pomiędzy spin-orbitalami  $j = 1/2$  typu Heisenberga [101]. W konsekwencji stan podstawowy wykazuje właściwości magnetyczne: jest to antyferromagnetyczny porządek uformowany przez spin-orbitale  $j = 1/2$  z alternującymi rzutami całkowitego momentu pędu  $j_z$  na sieci kwadratowej (por. rys. 8). Niskoenergetyczne stany wzbudzone mają liczbę kwantową  $j_z = 1$  i wykazują charakter kolektywny – żeby pokazać ich bardzo bliskie „pokrewieństwo” ze wzbudzeniami znanymi z 2D spinowego modelu Heisenberga  $S = 1/2$ , są one nazywane „magnonami  $j = 1/2$ ”. Dyspersja tychże magnonów została zaobserwowana w  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  przy pomocy eksperymentu RIXS [102] i może być dobrze opisana przy użyciu liniowych fal spinowych. Łącznie widać zatem pełną jakościową zgodność niskoenergetycznej fizyki tlenków irydu z jej odpowiednikiem w tlenkach miedzi.

Niskoenergetyczne stany wzbudzone na jonie irydu, mające energię większą niż stany opisane liczbą kwantową  $j = 1/2$  (tzn. znajdujące się powyżej uporządkowanego stanu AF oraz magnonów), przypominają wzbudzenia orbitalne w tlenkach miedzi. Faktycznie na pojedynczym jonie irydu istnieją cztery stany opisane liczbą kwantową  $j = 3/2$ , które są oddalone energetycznie od stanów z  $j = 1/2$  o przerwę  $3\xi/2$ , gdzie  $\xi$  to oddziaływanie spin-orbita. Te stany mogą zostać nazwane dla uproszczenia orbitalami  $j = 3/2$ . Ponadto na skutek procesów nadwymiany istniejących w tym układzie, dziura znajdująca się we wzbudzonym orbitalu o  $j = 3/2$  może zamienić się miejscami z dziurą znajdującą się w spin-orbitalu  $j = 1/2$  na sąsiednim irydzie. W konsekwencji wzbudzenia orbitalne z  $j = 3/2$  mogą stać się kolektywnymi wzbudzeniami. Ponadto, jako, że powyższe procesy wymienne mają miejsce w antyferromagnetyku, ruch takiego wzbudzenia powoduje powstawanie defektów w antyferromagnetyku i silne sprzężenie z magnonami  $j = 1/2$  – tak jak możnaby się tego spodziewać z mapowania powyższego problemu na efektywny problem  $t$ - $J$ , por. rys. 8(a). Warto zaznaczyć, że w literaturze wzbudzenie kolektywne z  $j = 3/2$  w tym układzie jest często nazywane „ekscytonem” (por. [100, 102] oraz [H8]), tym niemniej powyższa analiza sugeruje, że nic nie stoi na przeszkodzie by nazwać je „orbitonem z  $j = 3/2$ ”.

Ta interesująca, ale dość skomplikowana fizyka kwazi-2D tlenków irydu, prawdopodobnie nie byłaby tak ciekawym obiektem badań, gdyby nie to, że może zostać ona zaobserwowana w eksperymencie RIXS. Faktycznie widmo RIXS dla krawędzi  $L_3$  irydu w  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [100, 102] składa się z dość skomplikowanego spektrum wzbudzeń orbitalnych  $j = 3/2$ , por. rys. 3 w [100] – tym niemniej dobrze widoczna jest silna dyspersja kwazicząstki jak i dość duże kontinuum niekoherentnych wzbudzeń. Spektrum to jest dość dobrze opisane przez model spinowo-orbitalny, zawierający spinowo-orbitalne procesy wymienne i rozwiązany przy pomocy mapowana na efektywny model  $t$ - $J$ , tak jak to zostało powyżej opisane [100, 102]. Jedyna różnica pomiędzy teorią a doświadczeniem jest związana z niewyjaśnioną gałęzią dyspersyjną mającą minimum dla pędu  $\Gamma$  i obserwowaną w widmie RIXS, por. rys. 3(a) oraz 4(b) w. [100]. Głównym zadaniem pracy [H8] było wyjaśnienie tej dyspersji. W związku z tym poniżej krótko pokazujemy jak wprowadzić i rozwiązać model, zawierający propagację orbitonu  $j = 3/2$  poprzez efekt Jahna-Tellera:

- Zaczynamy od zapisania hamiltonianu efektu Jahna-Tellera dla elektronów w orbitalach  $t_{2g}$ . W tym przypadku, na skutek oddziaływania elektron-fonon, operatory orbitalnego momentu pędu  $\mathbf{l}$  sprzęgają się zarówno do tetragonalnych modów fononowych  $Q_2$  and  $Q_3$  (tzw. mody  $e_g$ ) jak i trigonalnych modów fononowych  $Q_4$ ,  $Q_5$  oraz  $Q_6$  (mody  $t_{2g}$ ). Po wycalkowaniu fononów, oddziaływanie Jahna-Tellera wyrażone przy pomocy (efektywnego) orbitalnego momentu pędu  $\mathbf{l}$  [12] wynosi:

$$\mathcal{H}_{\text{JT}} = V \sum_{\langle i, j \rangle} \left[ (l_i^z)^2 - \frac{2}{3} \right] \left[ (l_j^z)^2 - \frac{2}{3} \right] + V \sum_{\langle i, j \rangle} \left[ (l_i^x)^2 - (l_i^y)^2 \right] \left[ (l_j^x)^2 - (l_j^y)^2 \right] + \kappa V \sum_{\langle i, j \rangle} \left[ (l_i^x l_i^y + l_i^y l_i^x) \times \right. \\ \left. (l_j^x l_j^y + l_j^y l_j^x) + \dots \right], \quad (16)$$

gdzie  $V$  ( $\kappa V$ ) to skala energetyczna oddziaływania Jahna-Tellera na skutek sprzężenia z fononami  $t_{2g}$  ( $e_g$ ). Poniżej przyjmujemy, że  $\kappa = 0.1$ , ponieważ stała sprzężenia do fononów  $t_{2g}$  jest z reguły znacząco mniej-

<sup>10</sup>Dla odróżnienia od tlenków irydu z płaszczyznami o strukturze plastra miodu, są one często nazywane irydatami „2-1-4”.

sza. Natomiast generalnie nie jest znana wartość oddziaływania Jahna-Tellera w  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  – zatem  $V$  będzie swobodnym parametrem, a jego wartość poznamy z dopasowania do danych eksperymentalnych [H8].

- Ze względu na silne sprzężenie spin-orbita występujące w tym układzie, wygodnie jest wyrazić oddziaływanie Jahna-Tellera  $\mathcal{H}_{\text{JT}}$  przy pomocy stanów własnych operatora całkowitego momentu pędu  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ , por. [H8]. Wyrazy otrzymanego hamiltonianu można pogrupować na trzy oddzielne klasy

$$\mathcal{H}_{\text{JT}} = \mathcal{H}_{\text{JT}}(1/2, 1/2) + \mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2) + \mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 3/2), \quad (17)$$

gdzie pierwsze wyrazy  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(1/2, 1/2)$  oznaczają oddziaływanie Jahna-Tellera pomiędzy całkowitymi momentami pędu  $j = 1/2$ , wyrazy  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2)$  są odpowiedzialne za oddziaływanie pomiędzy całkowitym momentem pędu  $j = 1/2$  oraz  $j = 3/2$ , natomiast wyrazy  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 3/2)$  wyrażają oddziaływanie pomiędzy dwoma całkowitymi momentami pędu  $j = 3/2$ . Okazuje się, że wyrazy pierwszego typu znikają całkowicie, co jest dobrze znaną sytuacją pokazującą, że w przypadku silnego oddziaływania spin-orbita oddziaływanie Jahna-Tellera znika dla stanu podstawowego [12]. Równocześnie wyraz  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 3/2)$  daje istotny wkład jedynie wtedy gdy istnieje duża liczba wzbudzonych stanów  $j = 3/2$  – zatem w granicy dużego  $\xi$ , zerowej temperatury oraz pojedynczego wzbudzenia  $j = 3/2$  może zostać zaniedbany. W związku z tym dla dalszej analizy, dotyczącej problemu pojedynczego wzbudzenia  $j = 3/2$ , istotne są tylko wyrazy  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2)$ .

- Ostatecznie, tak jak w poprzednich rozdziałach, jesteśmy przede wszystkim zainteresowani obliczeniem funkcji spektralnej dla pojedynczego wzbudzenia orbitalnego  $j = 3/2$  ( $|\chi_{\mathbf{k}, j_z}\rangle$ , gdzie  $j_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ ), dodanego do AF stanu podstawowego z  $j = 1/2$  ( $|0\rangle$ ), oraz propagacją możliwą poprzez efekt Jahn-Tellera [dany hamiltonianem  $\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2)$ ] oraz procesy nadwymiany [dane hamiltonianem wyrażonym *explicite* w pracach [100, 102] ( $\mathcal{H}_{\text{SE}}$ )],

$$O(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \text{Tr}_{j_z} \left\langle 0 \left| \chi_{\mathbf{k}, j_z} \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2) - \mathcal{H}_{\text{SE}} + i\delta} \chi_{\mathbf{k}, j_z}^\dagger \right| 0 \right\rangle. \quad (18)$$

- By zrealizować ten cel, mapujemy powyższy problem wprost na tzw. problem polaronu spinowego [63]. Warto zaznaczyć, iż mapowanie to, choć inspirowane mapowaniem przedstawionym w rozdz. III jest nieco inne: (i) z jednej strony, jest ono tylko ważne w przypadku istnienia porządku dalekozasięgowego; (ii) z drugiej strony, umożliwia ono wzięcie pod uwagę zmiany liczby kwantowej  $j_z$  orbitonu podczas propagacji. W konsekwencji otrzymujemy hamiltonian Jahna-Tellera wyrażony w następujący sposób

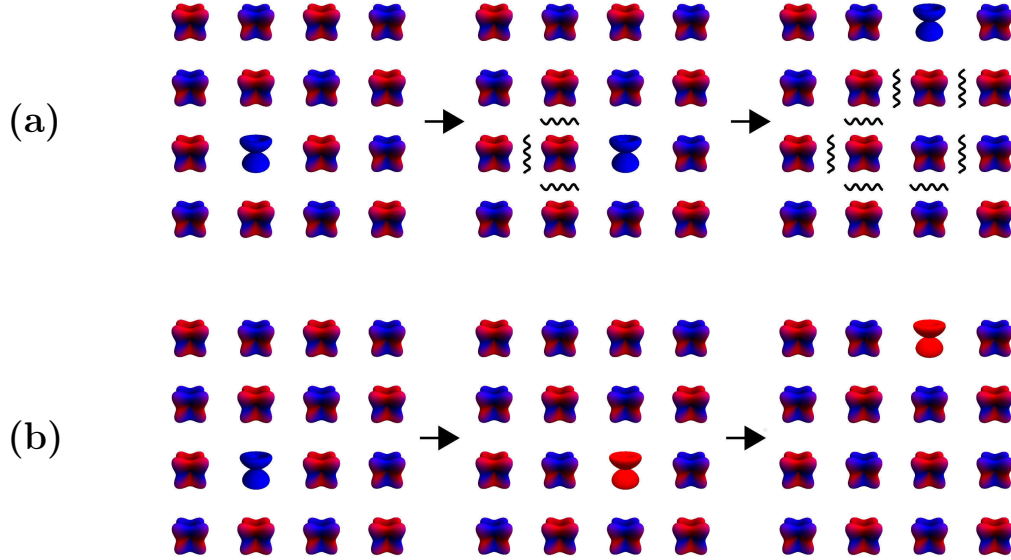
$$\mathcal{H}_{\text{JT}}(3/2, 1/2) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{E}_{\mathbf{k}}^{\text{JT}} \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\chi}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left( \hat{M}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{JT}} \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\chi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} + h.c. \right), \quad (19)$$

gdzie  $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^\dagger$  jest wektorem złożonym z czterech operatorów kreujących wzbudzenie orbitalne  $j = 3/2$  o jednej z czterech możliwych wartości liczby kwantowej  $j_z$ , natomiast  $a_{\mathbf{q}}$  kreuje magnon o pędzie  $\mathbf{q}$ . Dokładne wyrażenie na poszczególne człony hamiltonianu, zawierające swobodne przeskokki wzbudzenia orbitalnego  $j = 3/2$  ( $\hat{E}_{\mathbf{k}}^{\text{JT}}$ ) jak również oddziaływanie pomiędzy wzbudzeniem orbitalnym  $j = 3/2$  a magnonami ( $\hat{M}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{JT}}$ ), są dane w pracy [H8]. Tam też można znaleźć wyrażenie na  $\mathcal{H}_{\text{SE}}$ .

- Na koniec orbitalna funkcja spektralna (18) jest wyliczona używając, adekwatnego w tym przypadku, samodzielnego przybliżenia Borna [63].

Orbitalna funkcja spektralna, obliczona przy użyciu modelu zawierającego zarówno procesy nadwymiany jak i efekt Jahna-Tellera, dobrze opisuje eksperymentalne spektrum RIXS z prac [100, 102], por. rys. 2 of [H8]. W szczególności efekt Jahna-Tellera wyjaśnia powstanie dodatkowej gałęzi dyspersji z minimum w punkcie  $\Gamma$ .

Na koniec warto zastanowić się nad następującym problemem: czy efekt Jahna-Tellera może prowadzić do jakościowo innego typu propagacji orbitonu  $j = 3/2$  niż oddziaływania nadwymiany? Okazuje się, że odpowiedź na to pytanie jest twierdząca. Różnica ta jest dobrze widoczna, gdy przyjrzymy się przeskokowi wzbudzenia orbitalnego pomiędzy najbliższymi sąsiadami poprzez nadwymianę oraz efekt Jahna-Tellera, por. rys. 8. W przypadku nadwymiany wzbudzenie orbitalne  $j = 3/2$  „zamienia się” miejscami ze spin-orbitalem  $j = 1/2$  w taki sposób, że liczba kwantowa  $j_z$  zarówno wzbudzenia jak i spin-orbitalu w stanie podstawowym jest zachowana. W stanie podstawowym z porządkiem AF, gdzie najbliżsi sąsiedzi posiadają przeciwne znaki  $j_z$ , prowadzi to do kreacji defektów magnetycznych (magnonów  $j = 1/2$ ) przez poruszający się orbiton  $j = 3/2$ , por. rys. 8(a). Zupełnie inna sytuacja może mieć miejsce w przypadku efektu Jahna-Tellera: wzbudzenie orbitalne  $j = 3/2$  oraz  $j = 1/2$  mogą zmienić swoje liczby kwantowe  $j_z$  podczas procesu wymiany. Pozwala to na propagację orbitonu  $j = 3/2$  bez kreowania defektów w antyferromagnetyku – co prowadzi do swobodnej propagacji, por. rys. 8(b). Źródłem tego odmiennego charakteru tych dwóch procesów jest to, że energia kinetyczna elektronów (istotna dla procesów nadwymiany) zachowuje liczbę kwantowa  $j_z$  natomiast efekt Jahna-Tellera, „czujący” tylko orbitalny moment pędu



Rysunek 8: **Propagacja orbitonu**  $j = \frac{3}{2}$  w antyferromagnetyku  $j = \frac{1}{2}$  układu opisującego  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (a) Schematyczny rysunek pokazujący propagację typu polaronowego (na skutek oddziaływania Jahn-Tellera lub procesów nadwymiany): orbiton  $j = \frac{3}{2}$  z liczbą kwantową  $j_z = -\frac{3}{2}$  (lewy panel) nie zmienia swojej liczby kwantowej  $j_z$  podczas przeskoków do najbliższych sąsiadów (środkowy lub prawy panel) i w związku z tym magnony  $j = \frac{1}{2}$  (zaznaczone jako małe sprężyny na rysunku) są kreowane podczas każdorazowego przeskoku wzbudzenia orbitalnego (środkowe i prawe panele). (b) Schematyczny rysunek pokazujący swobodną propagację (tylko na skutek oddziaływania Jahn-Tellera): orbiton  $j = \frac{3}{2}$  z liczbą kwantową  $j_z = -\frac{3}{2}$  (lewy panel) przeskakując do najbliższego sąsiada zmienia swoją liczbę kwantową na  $j_z = \frac{3}{2}$  (środkowy panel). W związku z tym magnony  $j = \frac{1}{2}$  nie są kreowane w tym układzie (środkowe i prawe panele). [Panele oraz podpis zaadoptowane z rys. 4 pracy [H8]]

i nieczuły na fazy orbitali, pozwala na wymianę liczby kwantowej  $j_z$  pomiędzy wzbudzeniem orbitalnym  $j = 3/2$  a spin-orbitalem  $j = 1/2$  znajdującym się w stanie podstawowym.

### IX. Podsumowanie i nowe perspektywy dla fizyki „orbitalnej”

Niniejszy opis cyklu prac dotyczy problemu propagacji kolektywnego wzbudzenia orbitalnego (orbitonu) w kilku układach zawierających silnie skorelowane elektrony. Aczkolwiek układy te znacząco różnią się od siebie to mają one jedną wyróżniającą cechę wspólną – posiadają one antyferromagnetyczny (AF) stan podstawowy. Od strony teoretycznej, najbardziej istotny wynik dotyczy *możliwości zmapowania problemu propagacji pojedynczego orbitonu w takim układzie spinowo-orbitalnym na problem pojedynczej dziury w efektywnym, niedomieszkowanym, modelu  $t$ - $J$*  [H1]. Wydaje się, że powyższy wynik stał się inspiracją dla kilku późniejszych prac, dotyczących problemu tzw. separacji spinowo-orbitalnej [103–105] (jak również [H6–H7]) i pomógł zrozumieć wyniki doświadczalne, pokazujące znaczącą dyspersję orbitonów w eksperymentach rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS). Modele opisujące te eksperymenty, w dużej mierze na poziomie ilościowym, dotyczyły: kwazi-1D tlenku miedzi [H2, H4], tlenku miedzi z układem tzw. drabin [H5], oraz kwazi-2D tlenku irydu [100, 102] (jak również [H8]). Warto zaznaczyć, że powyższe badania, stanowiły nie tylko próbe dobrego „zamodelowania” doświadczenia, ale również, niejako przy okazji, pozwoliły na lepsze zrozumienie teorii dotyczącej propagacji orbitonów – np.: roli różnych procesów nadwymiany pozwalających na realistyczny opis ruchu orbitonu w tlenku miedzi [H2, H4], „trwałości” (*robustness*) separacji spinowo-orbitalnej [H5], czy też roli procesów Jahn-Tellera w propagacji orbitonów [H8].

Co wydaje się być najciekawszym problemem badawczym w nadchodzących latach? Prawdopodobnie najbardziej oczywisty problem, który wynika bezpośrednio z badań przedstawionych w tej pracy, dotyczy *obserwacji orbitonu w kwazi-2D tlenkach miedzi*. Tak jak to zostało już podkreślone, jak dotąd wszystkie eksperymenty RIXS przeprowadzone dla tlenków miedzi sugerują, że wzbudzenia orbitalne mają charakter czysto lokalny i nie ma (doświadczalnych) powodów by uznać je za wzbudzenia kolektywne. Uważa się (por. również proste obliczenia przeprowadzone w pracy [H3]), że taka sytuacja ma miejsce z uwagi na zbyt małą rozdzielczość eksperymentów RIXS. Szczęśliwie, nowo zainstalowana linia badawcza (ID-32 beamline) w European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), która jak dotąd została m.in. użyta do zaobserwowania z niebywałą precyzją dyspersji magnonów w szeregu tlenków miedzi [9], powinna być zdolna do pomiaru widma wzbudzeń orbitalnych z dużo większą rozdzielczością. Faktycznie, nieformalne rozmowy przeprowadzone przez autora niniejszego opracowania z kilkoma grupami badawczymi zajmującymi się RIXS, sugerują, że w najbliższej przyszłości planowane są doświadczenia

RIXS, dedykowane temu problemowi.

Kolejny otwarty problem jest zdecydowanie bardziej teoretyczny – dotyczy on *lepszego zrozumienia roli jaką odgrywa oddziaływanie elektron-fonon w propagacji orbitonu*. Na przykład, zobaczywszy jak ważną rolę może odgrywać efekt Jahna-Tellera w propagacji orbitonu w kwazi-2D tlenkach irydu, można się zastanawiać dlaczego oddziaływanie elektron-fonon *nie* zostało włączone do opisanych powyżej badań dotyczących propagacji orbitonu np. w kwazi-1D tlenkach miedzi. To pytanie jest tym bardziej istotne, gdy weźmie się pod uwagę fakt, że efekt Jahna-Tellera odgrywa bardzo istotną rolę w stabilizacji porządku orbitalnego w wielu, bardzo dobrze znanych, układach z degeneracją orbitalną – takich jak wymienione we wstępie związku  $\text{KCuF}_3$  czy też  $\text{LaMnO}_3$  [12, 15].

Wydaje się, że w tym momencie nie istnieje w pełni satysfakcjonująca odpowiedź na postawiony powyżej problem. Powyższy paradoks można *częściowo* spróbować zrozumieć używając następującego rozumowania: Efekt Jahna-Tellera okazał się istotny dla kwazi-2D tlenków irydu, gdyż pozwolił on na otwarcie nowego (jakościowo) kanału propagacji, pozwalającego na przeskoki pomiędzy najbliższymi sąsiadami bez kreacji defektów magnetycznych. Z drugiej strony, w przypadku kwazi-1D tlenków miedzi (w tym o strukturze kwazi-drabinowej) orbiton może poruszać się w miarę swobodnie – na skutek separacji spinowo-orbitalnej. W związku z tym, otwarcie dodatkowego kanału, pozwalającego na swobodną propagację orbitonu nie jest tak istotne w układach kwazi-1D jak w układach 2D. Dlatego też, prawdopodobnie, zaniedbanie efektu Jahna-Tellera podczas badania propagacji orbitonu w kwazi-1D tlenkach miedzi może być (jakościowo) poprawne. Na koniec warto podkreślić, że należałoby również porównać podejście przedstawione w niniejszej pracy z wynikami sugerującymi, że efekt Jahna-Tellera odgrywa destruktywną rolę w propagacji orbitonu [106–108]. Takie badanie pozwoliłoby ostatecznie ustalić w jakich okolicznościach efekt Jahna-Tellera może faktycznie być odpowiedzialny za propagację orbitonu.

## Literatura

- [1] P. W. Anderson, *Science* **177**, 393 (1972).
- [2] D. I. Khomskii, *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [3] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [4] A. Auerbach, *Interacting Electrons and Quantum Magnetism* (Springer, New York, 1994).
- [5] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- [6] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [7] R. Coldea *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5377 (2001).
- [8] L. Braicovich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167401 (2009).
- [9] Y. Y. Peng *et al.*, *Nature Physics* **13**, 1201 (2017).
- [10] J. Zaanen, *Nature Physics* **9**, 609 (2013).
- [11] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
- [12] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 231 (1982).
- [13] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- [14] A. M. Oleś, L. Felix Feiner, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **61**, 6257 (2000).
- [15] A. M. Oleś, G. Khaliullin, P. Horsch, and L. F. Feiner, *Phys. Rev. B* **72**, 214431 (2005).
- [16] W. Brzezicki and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **83**, 214408 (2011).
- [17] W. Brzezicki, J. Dziarmaga, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **87**, 064407 (2013).
- [18] P. Czarnik, J. Dziarmaga, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **96**, 014420 (2017).
- [19] L. F. Feiner, A. M. Oleś, and J. Zaanen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2799 (1997).
- [20] S. Kadota, I. Yamada, S. Yoneyama, and K. Hirakawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **23**, 751 (1967).
- [21] E. Pavarini, E. Koch, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 266405 (2008).
- [22] J. C. T. Lee *et al.*, *Nature Physics* **8**, 63 (2011).
- [23] W.-L. You, G.-S. Tian, and H.-Q. Lin, *Phys. Rev. B* **75**, 195118 (2007).
- [24] E. Saitoh *et al.*, *Nature* **410**, 180 (2001).
- [25] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *JETP* **37**, 725 (1973).



- [26] H. F. Pen, J. van den Brink, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997).
- [27] B. Lake, D. A. Tennant, and S. E. Nagler, Phys. Rev. Lett. **85**, 832 (2000).
- [28] S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 2338 (2000).
- [29] F. Forte, L. J. P. Ament, and J. van den Brink, Phys. Rev. Lett. **101**, 106406 (2008).
- [30] P. Marra, K. Wohlfeld, and J. van den Brink, Phys. Rev. Lett. **109**, 117401 (2012).
- [31] S. Ishihara, Phys. Rev. B **69**, 075118 (2004).
- [32] S.-I. Shamoto *et al.*, Journal of Neutron Research **13**, 175 (2005).
- [33] M. Grüninger *et al.*, Nature **418**, 39 (2002).
- [34] R. M. Macfarlane and J. W. Allen, Phys. Rev. B **4**, 3054 (1971).
- [35] D. Polli *et al.*, Nature Mater. **6**, 643 (2007).
- [36] C. Ulrich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 107205 (2009).
- [37] J. Kanamori, Journal of Physics and Chemistry of Solids **10**, 87 (1959).
- [38] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963).
- [39] F. Mila, European Journal of Physics **21**, 499 (2000).
- [40] A. M. Oleś, P. Horsch, L. F. Feiner, and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **96**, 147205 (2006).
- [41] W.-L. You, A. M. Oleś, and P. Horsch, Phys. Rev. B **86**, 094412 (2012).
- [42] G. Khaliullin and V. Oudovenko, Phys. Rev. B **56**, R14243 (1997).
- [43] G. Khaliullin and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **85**, 3950 (2000).
- [44] K. Kikoin, O. Entin-Wohlman, V. Fleurov, and A. Aharony, Phys. Rev. B **67**, 214418 (2003).
- [45] K. Wohlfeld, A. M. Oleś, and P. Horsch, Phys. Rev. B **79**, 224433 (2009).
- [46] A. Herzog, P. Horsch, A. M. Oleś, and J. Sirker, Phys. Rev. B **83**, 245130 (2011).
- [47] Y.-Q. Li, M. Ma, D.-N. Shi, and F.-C. Zhang, Phys. Rev. B **60**, 12781 (1999).
- [48] M. Karbach and G. Müller, Phys. Rev. B **62**, 14871 (2000).
- [49] M. Karbach, D. Biegel, and G. Müller, Phys. Rev. B **66**, 054405 (2002).
- [50] P. Jordan and E. Wigner, Z. Physik **47**, 631 (1928).
- [51] K. A. Chao, J. Spałek, and A. M. Oleś, J. Phys. C **10**, L271 (1977).
- [52] J. Spałek, Acta Physica Polonica A **111**, 409 (2007).
- [53] S. Barnes and S. Maekawa, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, L19 (2002).
- [54] C. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4054 (1996).
- [55] H. Suzuura and N. Nagaosa, Phys Rev B **56**, 3548 (1997).
- [56] M. Brunner, F. Assaad, and A. Muramatsu, Eur. Phys. J. B **16**, 209 (2000).
- [57] B. J. Kim *et al.*, Nature Physics **2**, 397 (2006).
- [58] A. Moreno, A. Muramatsu, and J. M. P. Carmelo, Phys. Rev. B **87**, 075101 (2013).
- [59] E. H. Lieb and F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [60] A. Luther and V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **33**, 589 (1974).
- [61] W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B **2**, 1324 (1970).
- [62] S. Schmitt-Rink, C. M. Varma, and A. E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **60**, 2793 (1988).
- [63] G. Martinez and P. Horsch, Phys. Rev. B **44**, 317 (1991).
- [64] M. M. Maška, Phys. Rev. B **57**, 8755 (1998).
- [65] D. Sénéchal, D. Perez, and M. Pioro-Ladrière, Phys. Rev. Lett. **84**, 522 (2000).
- [66] Y. F. Kung *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 195106 (2017).
- [67] B. Sutherland, Phys. Rev. B **12**, 3795 (1975).
- [68] Y. Q. Li, M. Ma, D. N. Shi, and F. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **81**, 3527 (1998).
- [69] Y. Yamashita, N. Shibata, and K. Ueda, Phys. Rev. B **61**, 4012 (2000).
- [70] W. Yu and S. Haas, Phys. Rev. B **63**, 024423 (2000).

- [71] G. Baskaran, Z. Zou, and P. Anderson, *Solid State Communications* **63**, 973 (1987).
- [72] I. Affleck and J. B. Marston, *Phys. Rev. B* **37**, 3774 (1988).
- [73] D. P. Arovas and A. Auerbach, *Phys. Rev. B* **38**, 316 (1988).
- [74] F. Moussa *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
- [75] Y.-Q. Li, M. Ma, D.-N. Shi, and F.-C. Zhang, *Phys. Rev. B* **60**, 12781 (1999).
- [76] A. Klauser, J. Mossel, J.-S. Caux, and J. van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 157205 (2011).
- [77] M. Raczkowski and F. F. Assaad, *Phys. Rev. B* **88**, 085120 (2013).
- [78] W.-L. You, A. M. Oleś, and P. Horsch, *Phys. Rev. B* **86**, 094412 (2012).
- [79] Y. Chen, Z. D. Wang, Y. Q. Li, and F. C. Zhang, *Phys. Rev. B* **75**, 195113 (2007).
- [80] R. Lundgren, V. Chua, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **86**, 224422 (2012).
- [81] T. Ami *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 5994 (1995).
- [82] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3212 (1996).
- [83] K. M. Kojima *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1787 (1997).
- [84] H. Fujisawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 7358 (1999).
- [85] M. van Veenendaal, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 117404 (2006).
- [86] L. J. P. Ament *et al.*, *Review of Modern Physics* **83**, 705 (2011).
- [87] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [88] R. Neudert *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 10752 (2000).
- [89] J. B. Grant and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **46**, 8440 (1992).
- [90] J. Zaanen and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **37**, 9423 (1988).
- [91] A. C. Walters *et al.*, *Nature Physics* **5**, 867 (2009).
- [92] B. Lake *et al.*, *Nature Physics* **6**, 50 (2010).
- [93] E. Bordas, C. de Graaf, R. Caballol, and C. J. Calzado, *Phys. Rev. B* **71**, 045108 (2005).
- [94] H.-Y. Huang *et al.*, *Physical Review B* **84**, 235125 (2011).
- [95] K. Koepf and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [96] D. S. Ellis *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 104507 (2015).
- [97] M. Moretti Sala *et al.*, *New Journal of Physics* **13**, 043026 (2011).
- [98] B. J. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [99] F. Wang and T. Senthil, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136402 (2011).
- [100] J. Kim *et al.*, *Nature Communications* **5**, 4453 (2014).
- [101] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [102] J. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177003 (2012).
- [103] B. Kumar, *Phys. Rev. B* **87**, 195105 (2013).
- [104] W. Brzezicki, J. Dziarmaga, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 117204 (2014).
- [105] D. Vieira, *Journal of Chemical Theory and Computation* **10**, 3641 (2014).
- [106] P. B. Allen and V. Perebeinos, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4828 (1999).
- [107] J. van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217202 (2001).
- [108] K. P. Schmidt, M. Grüninger, and G. S. Uhrig, *Phys. Rev. B* **76**, 075108 (2007).

## 5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych).

Z wyjątkiem punktów (a) i (b) wymienionych poniżej, moje badania dotyczące układów z silnie skorelowanymi elektronami koncentrowały się wokół następujących zagadnień: (i) analizy wzbudzeń kolektywnych w silnie skorelowanych układach i ich obserwacji w eksperymentach rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich, tzw. RIXS [artykły [H1-H8] wymienione w części 4 (c) oraz punkty (d-f) i (h) poniżej], (ii) analizy wzbudzeń pojedynczych cząstek w ww. układach i ich obserwacja w eksperymentach z kąto-rozdzielczą fotoemisją, tzw. ARPES [punkty (c) i (g) poniżej]. Naturalnie te dwie klasy problemów są ściśle ze sobą powiązane – na przykład na skutek wspomnianego w części 4 (c) „mapowania” problemu orbitonu na problem opisywany efektywnym modelem  $t$ - $J$  lub ze względu na występowanie tych samych mechanizmów fizycznych (takich jak na przykład wspomniane poniżej „procesy trójwęzłowe”).

(a) Współistnienie metalu i fazy magnetycznej w domieszkowanych tlenkach wanadu [podstawa pracy magisterskiej]:

- [a1] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, **2006**, „Double exchange model in cubic vanadates”, **Physica Status Solidi (b)**, 243, 142.
- [a2] **K. Wohlfeld**, **2006**, „Double exchange model for correlated electrons in systems with  $t_{2g}$  orbital degeneracy”, **AIP Conf. Proc.**, 846, 295.

Domieszkowane tlenki wanadu o strukturze kubicznej, takie jak np.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ , stanowią rzadki przykład metalu wykazującego fazę antyferromagnetyczną – jest to tzw. porządek antyferromagnetyczny typu  $C$  ( $C$ -AF) dla  $x \sim 0.2$  domieszkowania strontem. Aby wyjaśnić tę koegzystencję, w pracach [a1-a2] zaadoptowaliśmy tzw. model „podwójnej wymiany” do przypadku układu ze zdegenerowanymi orbitalami z podpowłoki  $t_{2g}$ . Model ten traktuje zlokalizowane elektrony w orbitalach  $3d_{xy}$  jako klasyczne spiny  $S = 1/2$ , które oddziałują przez wymianę Hunda ( $J_H$ ) z elektronami znajdującymi się w zdegenerowanych orbitalach  $3d_{yz}$  i  $3d_{xz}$ . Wykorzystując metodę średniego pola, pokazaliśmy w [a1], że, ze względu na względną słabość mechanizmu podwójnej wymiany, AF faza metaliczna faktycznie może być stabilna dla realistycznych parametrów modelu. Warto zaznaczyć, że proste przybliżenie typu Hartee-Focka okazało się niewystarczające do uzyskania poprawnego rozwiązania ww. modelu [a2]. Oznacza to, że więź związany z zakazem podwójnych obsadzeń, który jest nieodłącznie obecny w badanym modelu, musiał zostać „potraktowany” przynajmniej na poziomie przybliżenia typu Gutzwillera.

Co ciekawe, powyższe rezultaty są wyraźnie różne od bardziej znanych wyników dla domieszkowanych tlenków manganu (manganitów). W tamtym przypadku mechanizm podwójnej wymiany, za pośrednictwem elektronów znajdujących się w zdegenerowanych orbitalach  $e_g$ , mógł stabilizować jednorodny porządek ferromagnetyczny w manganitach. Tak różne właściwości tych dwóch modeli wynikają z różnych symetrii całek przeskoku dla orbitali z podpowłoki  $t_{2g}$  (w przypadku tlenków wanadu) oraz  $e_g$  (w przypadku manganitów).

(b) Fala gęstości ładunku w  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [część pracy doktorskiej (częściowo ukończone po obronie doktoratu)]:

- [b1] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, G. A. Sawatzky, **2007**, „Origin of charge density wave in the coupled spin ladders of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”, **Physical Review B**, 75, 180501(R).
- [b2] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, G. A. Sawatzky, **2007**, „Charge density wave in the spin ladder of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”, **Physica C**, 460, 1043.
- [b3] **K. Wohlfeld**, **2007**, “Doped Spin Ladder: Zhang-Rice Singlets or Rung-centred Holes?”, **AIP Conf. Proc.**, 918, 337.
- [b4] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, G. A. Sawatzky, **2010**, „Charge density wave in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”, **Physica Status Solidi (b)**, 247, 668.
- [b5] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, G. A. Sawatzky, **2010**, „ $t$ - $J$  model of coupled  $\text{Cu}_2\text{O}_5$  ladders in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”, **Physical Review B**, 81, 214522.

W powyższych artykułach staraliśmy się zrozumieć źródło fali gęstości ładunku (charge density wave, CDW) zaobserwowanej eksperymentalnie w domieszkowanych tlenkach miedzi o strukturze tzw. drabiny –  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Co ciekawe w ww. związkach stabilizuje się jedynie fala gęstości ładunku o nieparzystym okresie (3 lub 5, w zależności od poziomu domieszkowania wapnem,  $x$ ). Natomiast CDW o okresie 2 lub 4, które zostało teoretycznie przewidziane przez model  $t$ - $J$  dla drabin, zdaje się być nieobserwowane w doświadczeniu. Celem niniejszych prac było pogodzenie tej oczywistej niezgodności pomiędzy teorią a doświadczeniem.

W pracach [b1-b3] sformułowaliśmy model typu „charge transfer” dla drabin składających się ze szczebli (stanowiących komórki elementarne w modelu) posiadających dwa atomy miedzi i pięć atomów tlenu. W [b1] wzięliśmy pod uwagę jedynie taką pojedynczą drabinę i rozwiązaliśmy na niej model typu „charge transfer” używając przybliżenia

Hartree-Focka. Okazało się, że w takim przypadku stan podstawowy może posiadać falę gęstości ładunku o okresie 3, 4 lub 5 (wybór okresu zależy od poziomu domieszkowania). Najciekawszym wynikiem było jednak pokazanie, że włączenie oddziaływania pomiędzy ładunkami znajdującymi się na tych samych atomach tlenu, ale w dwóch sąsiadujących ze sobą drabinach, destabilizuje CDW o okresie 4. Z kolei w artykułach [b2-b3] przedyskutowaliśmy szczegółowiej problem lokalnego rozkładu ładunku tworzącego falę gęstości ładunku: prace te potwierdziły przypuszczenia, że również w tych układach singlety Zhanga-Rice'a są stabilne, natomiast inne możliwe konfiguracje przestrzenne dodanych dziur (takie jak np. lokalizacja dziur na tlenach w środku miedziowo-tlenowych szczebli) nie są korzystne energetycznie. Wszystkie te wyniki są zgodne z doświadczeniem, w szczególności z rezonansową absorpcją promieniowania rentgenowskiego wykonaną dla związku  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

Zachęteni powyższymi wynikami dla modelu typu „charge transfer”, w kolejnych pracach, [b4-b5], zadaliśmy pytanie co należałoby zmienić w modelu  $t$ - $J$  tak by również on był w stanie opisać obserwowaną w  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  falę gęstości ładunku o nieparzystym okresie. Okazało się, że, w tym celu, model  $t$ - $J$  dla pojedynczej drabiny powinien zostać wzbogacony o wyraz odpowiadający za odpychanie pomiędzy dziurami znajdującymi się na dwóch najbliższych sobie leżących węzłach w dwóch sąsiadujących drabinach. (Warto zaznaczyć, że takie oddziaływanie nie zostało dodane *ad-hoc* do modelu, lecz zostało wyprowadzone w rachunku perturbacyjnym z oryginalnego modelu typu „charge transfer”.) Numeryczne rozwiązanie takiego modelu (w przybliżeniu średniego pola), najpierw dla dwóch sąsiadujących drabin [b4] a następnie dla płaszczyzny składającej się z równoległych ułożonych drabin [b5], faktycznie pozwoliło na uzyskanie stanu podstawowego domieszkowanego modelu z falą gęstości ładunku o nieparzystym okresie.

(c) Własności polaronów orbitalnych i spinowo-orbitalnych [część pracy doktorskiej]:

- [c1] M. Daghofer, **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, E. Arrigoni, P. Horsch, **2008**, „Absence of hole confinement in transition metal oxides with orbital degeneracy”, **Physical Review Letters**, 100, 066403.
- [c2] **K. Wohlfeld**, M. Daghofer, A. M. Oleś, P. Horsch, **2008**, „Spectral properties of orbital polarons in Mott insulators”, **Physical Review B**, 78, 214423.
- [c3] **K. Wohlfeld**, **2008**, „Polaron in the  $t$ - $J$  models with three-site terms: the  $SU(2)$  and the Ising cases”, **AIP Conf. Proc.**, 1014, 265.
- [c4] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, M. Daghofer, P. Horsch, **2009**, „Reiter’s wavefunction applied to a  $t_{2g}$  orbital  $t$ - $J$  model”, **Acta Physica Polonica A**, 115, 110.
- [c5] **K. Wohlfeld**, A. M. Oleś, P. Horsch, **2009**, „Orbitally induced string formation in the spin-orbital polarons”, **Physical Review B**, 79, 224433.
- [c6] **K. Wohlfeld**, **2009**, „Spin, orbital, and spin-orbital polarons in transition metal oxides”, **AIP Conf. Proc.**, 1162, 220.

Zrozumienie zachowania silnie skorelowanych elektronów podczas domieszkowania układu o współmiernej liczbie ładunków (tzn. izolatora Motta), stanowi jedno z głównych zagadnień współczesnej materii skondensowanej. W szczególności dotyczy to problemu przejścia metal-izolator Motta obserwowanego w domieszkowanych tlenkach miedzi i stanowiącego kluczową część niezrozumiałej jak dotąd fizyki nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Z reguły uważa się, że stosunkowo „najprostszy” domieszkowany izolator Motta można osiągnąć w nieco szczególnym przypadku izolatora Motta o współmiernej z siecią liczbie elektronów i z jedną (pojedynczą) dodaną dziurą (bądź elektronem). Co ciekawe, od strony doświadczalnej, ten, zdawać by się mogło raczej patologiczny przypadek, dość dobrze odpowiada eksperymentom fotoemisyjnym (jak np. ARPES) wykonywanym na izolatorach Motta. Główną zaletą badań nad takimi problemami jest to, że, w przeciwieństwie do wielu innych problemów silnie skorelowanych układów, mogą one być rozwiązane stosunkowo łatwo. Na przykład, w przypadku kwazi-dwuwymiarowych (kwazi-2D) tlenków miedzi, dość dobrze opisywanych modelem  $t$ - $J$ , taki problem redukuje się do przypadku polaronu spinowego, tzn. dziury poruszającej się dzięki „ubrani” w kolektywne wzbudzenia spinów (magnony). [Warto przypomnieć, że problem ten został już krótko poruszony w Rozdz. IV sekcji 4(c)]

W artykułach [c1-c6] próbowaliśmy zrozumieć w jaki sposób powyższy problem polaronu spinowego jest modyfikowany, gdy: (i) spinowe stopnie swobody są wycalkowane, ale orbitalne stopnie swobody są włączone do modelu oraz (ii) zarówno spinowe jak i orbitalne stopnie swobody problemu są istotne. Jeśli chodzi o pierwszy problem, to pokazaliśmy w [c1-c3], że pojedyncza dziura dodana do modelu ze zlokalizowanymi orbitalami  $t_{2g}$  ma bardzo ograniczone możliwości poruszania – jedynie tzw. procesy trójwęzłowe pozwalają na jej koherentny ruch i tym samym jest ona jeszcze bardziej „zlokalizowana” niż w przypadku opisanego powyżej problemu czysto spinowego. Podczas gdy w pracy [c1] zaproponowaliśmy powyższy problem i zarysowaliśmy jego rozwiązanie używając samozgodnego przybliżenia Borna (*self-consistent Born approximation*, SCBA) oraz klastrowego przybliżenia wariacyjnego (*variational cluster approximation*, VCA), w kolejnych pracach [c2-c4] problem ten został zbadany znacznie dokładniej:

m.in. porównaliśmy ww. problem do rozwiązań innych (prostszych) modeli [c2-c3] jak również zbadaliśmy funkcję falową dla pojedynczej dziury w antyferromagnetyku [c4].

Nieco inny problem był dyskutowany w pracach [c5-c6], w których to, poza orbitalami, również wzięliśmy pod uwagę spinowe stopnie swobody. Używając SCBA, uzyskaliśmy dość zaskakujący wynik: również w tym modelu, pomimo silnych fluktuacji spinowych, pojedyncza dziura ma bardzo ograniczoną możliwość poruszania się. Oznacza to, że, przynajmniej jakościowo, polaron spinowo-orbitalny ma podobne właściwości jak polaron orbitalny.

- (d) Teoria rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieni rentgenowskich (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS) [badania niewchodzące w skład doktoratu]:

[d1] P. Marra, **K. Wohlfeld**, J. van den Brink, **2012**, „Unravelling orbital correlations with magnetic resonant inelastic x-ray scattering”, **Physical Review Letters**, 109, 117401.

[d2] P. Marra, S. Sykora, **K. Wohlfeld**, J. van den Brink, **2013**, „Resonant Inelastic X-Ray Scattering as a Probe of the Phase and Excitations of the Order Parameter of Superconductors”, **Physical Review Letters**, 110, 117005.

[d3] T. P. Devereaux, A. M. Shvaika, K. Wu, **K. Wohlfeld**, C. J. Jia, Y. Wang, B. Moritz, L. Chaix, W.-S. Lee, Z.-X. Shen, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, **2016**, „Directly characterizing the relative strength and momentum dependence of electron-phonon coupling using resonant inelastic x-ray scattering”, **Physical Review X**, 6, 041019.

[d4] C. J. Jia\*, **K. Wohlfeld\***, Y. Wang, B. Moritz, T. P. Devereaux, **2016**, „Using RIXS to uncover elementary charge and spin excitations in correlated materials”, **Physical Review X**, 6, 021020. [\*Autorzy wnieśli porównywalny wkład do niniejszej pracy]

W wyniku znaczącej poprawy rozdzielczości linii badawczych (*beamlines*) używanych w eksperymentach RIXS, jaka miała miejsce w wielu synchrotronach na całym świecie na przestrzeni ostatnich 10 lat, można mówić o tzw. „epoce renesansu” w badaniach przy użyciu RIXS. Główną zaletą doświadczeń RIXS jest ich pędowa rozdzielczość jak również to, że pozwalają na bezpośrednie badanie z fizyki jonów metali przejściowych („atomowa czułość”). W związku z tym RIXS jest doskonałą sondą kolektywnych wzbudzeń występujących w tlenkach metali przejściowych. Jednakże dokładne zrozumienie i obliczenie przekroju czynnego RIXS oraz powiązanie go z dwucząstkowymi funkcjami Greena związanymi z poszczególnymi kolektywnymi wzbudzeniami nie stanowi prostego zadania. Trudność ta jest przede wszystkim związana z tym, że RIXS jest sondą rezonansową i rzeczywiste obliczenie przekroju RIXS powinno uwzględniać dynamikę tak zwanego stanu pośredniego RIXS.

Pierwsze trzy artykuły wymienione powyżej [d1-d3] omawiają następujące zagadnienie: zakładając, że, dość silne, ale generalnie szeroko akceptowane, przybliżenie pozwalające na skuteczne obliczenie RIXS (tzw. *fast collision approximation*, FCA) jest poprawne, próbujemy zrozumieć co RIXS tak naprawdę mierzy w trzech różnych, nietrywialnych, układach. Artykuł [d1] pokazuje jak wyglądają widma RIXS dla układów nie tylko z magnetycznym, ale też z orbitalnym, porządkiem dalekozasięgowym. Okazuje się, że, inaczej niż to ma miejsce w nieelastycznym rozpraszaniu neutronów, magnetyczne widma RIXS układów z alternującym porządkiem orbitalnym posiadają dodatkową gałąź wzbudzeń magnetycznych, wynikającą z podwojenia komórki elementarnej. Z kolei w artykule [d2] udowodniono, że, z powodu tego, iż przekrój czynny RIXS, obliczony przy pomocy FCA, zawiera ładunkowy dynamiczny czynnik strukturalny, przerwa nadprzewodząca powinna być widoczna w widmie RIXS wykonanym dla układu nadprzewodzącego. W końcu, w artykule [d3] pokazano, że z uwagi na skończoną wartość oddziaływania elektron-fonon, RIXS jest pośrednio czułe na wzbudzenia fononowe. W rzeczywistości, RIXS może nawet być uznane jako jedna z najlepszych sond pozwalających na pędowo-rozdzielczy pomiar oddziaływania elektron-fonon.

Główne założenie prac [d1-d3] to tzw. fast collision approximation. W pracy [d4] udowodniliśmy, że to przybliżenie jest często niepoprawne. W szczególności wagi spektralne, związane z poszczególnymi wzbudzeniami mierzonymi przez RIXS, są zupełnie inne w przypadku przekroju czynnego RIXS policzonego dokładnie dla jednopasmowego modelu Hubbarda oraz dla RIXS obliczonego przy pomocy tzw. fast collision approximation (tzn. dla ładunkowego i spinowego dynamicznego czynnika strukturalnego). Szczęśliwie jednak, te same wzbudzenia są widoczne w przekroju czynnym RIXS dla układu typu Hubbarda oraz w ładunkowym i spinowym dynamicznym czynniku strukturalnym.

- (e) Wsparcie teoretyczne dotyczące lepszego zrozumienia wyników eksperymentów RIXS [badania niewchodzące w skład doktoratu]:

[e1] E. Benckiser, L. Fels, G. Ghiringhelli, M. Moretti Sala, T. Schmitt, J. Schlappa, V. N. Strocov, N. Mufti, G. R. Blake, A. A. Nugroho, T. T. M. Palstra, M. W. Haverkort, **K. Wohlfeld**, M. Grüninger, **2013**, „Orbital superexchange and crystal field simultaneously at play in  $\text{YVO}_3$ : resonant inelastic x-ray scattering at the  $V L$  edge and the  $O K$  edge”, **Physical Review B**, 88, 205115.

- [e2] H. Y. Huang, C. J. Jia, Z. Y. Chen, **K. Wohlfeld**, B. Moritz, T. P. Devereaux, W. B. Wu, J. Okamoto, W. S. Lee, M. Hashimoto, Y. He, Z. X. Shen, Y. Yoshida, H. Eisaki, C. Y. Mou, C. T. Chen, and D. J. Huang, **2016**, „Raman and fluorescence characteristics of resonant inelastic X-ray scattering from doped superconducting cuprates”, **Scientific Reports**, 6, 19657.
- [e3] M. Rossi, M. Retegan, C. Giacobbe, R. Fumagalli, A. Efimenko, T. Kulka, **K. Wohlfeld**, A. I. Gubanov, and M. Moretti Sala, **2017**, „Possibility to realize spin-orbit-induced correlated physics in iridium fluorides”, **Physical Review B**, 95, 235161.

W artykułach wymienionych powyżej byłem odpowiedzialny za pogodzenie fizyki zaobserwowanej w eksperymentach typu RIXS: (i) ze znanymi uprzednio wynikami teoretycznymi [e1, e3] bądź też (ii) z innymi danymi teoretycznymi, uzyskanymi w grupie w której pracowałem [e2]. Poniżej krótko opiszę główne wyniki każdej z tych prac:

- Artykuł [e1] pokazuje, że jedno ze wzbudzeń orbitalnych zaobserwowane w widmie RIXS tlenku wanadu o strukturze kubicznej ( $\text{YVO}_3$ ) może cechować słaba dyspersja, która ewentualnie mogłaby sugerować, iż wzbudzenie to ma charakter kolektywny (tzn. jest to orbiton). Niestety obliczenia teoretyczne pokazują, że zaobserwowana dyspersja nie znajduje potwierdzenia w modelu nadwymiany dla tego związku.
  - W artykule [e2] zbadano dokładniej widmo RIXS w domieszkowanych tlenkach miedzi: okazało się, że tzw. część magnetyczna tego widma ma charakter ramanowski. Oznacza to, że wzbudzenia spinowe obserwowane w RIXS faktycznie mogą (choć nie muszą) mieć charakter kolektywny.
  - W artykule [e3] przedyskutowano widma RIXS fluorków irydu. W odróżnieniu od uprzednich spekulacji teoretycznych, wzbudzenia obserwowane w tym widmie nie posiadają dyspersji. W związku z tym nie mogą być one uznane za idealny przykład izolatorów Motta z bogatą fizyką oddziałujących spin-orbitali o całkowitym (efektywnym) momencie pędu  $j = 1/2$ .
- (f) „Przetrwanie” kolektywnych wzbudzeń spinowych w domieszkowanym modelu Hubbarda [badania niewchodzące w skład doktoratu]:
- [f1] C. J. Jia, E. A. Nowadnick, **K. Wohlfeld**, C.-C. Chen, S. Johnston, T. Tohyama, B. Moritz, T. P. Devereaux, **2014**, „Persistent spin excitations in doped antiferromagnets revealed by resonant inelastic light scattering”, **Nature Communications**, 5, 3314.
- [f2] Y. F. Kung, C. Bazin, **K. Wohlfeld**, Yao Wang, C.-C. Chen, C. J. Jia, S. Johnston, B. Moritz, F. Mila, and T. P. Devereaux, **2017**, „Numerically exploring the 1D-2D dimensional crossover on spin dynamics in the doped Hubbard model”, **Physical Review B**, 96, 195106.

Bodaj najciekawsze wyniki RIXS osiągnięte na przestrzeni ostatnich lat dotyczą obserwacji kolektywnych wzbudzeń spinowych w domieszkowanych tlenkach miedzi. W szczególności okazało się, że zaobserwowane widma RIXS wykazują nad wyraz słabą zależność od domieszkowania – dotyczy to przede wszystkim dyspersji wzbudzeń magnetycznych wzdłuż kierunku  $(0, 0) \rightarrow (\pi, 0)$  2D strefy Brillouina, która nawet przy 40% domieszkowaniu dziurowym wygląda bardzo podobnie jak w przypadku niedomieszkowanego tlenku miedzi. Ten niezabserwowany wcześniej wynik jest całkowicie sprzeczny z intuicją – naiwnie oczekivalibyśmy, że natura kolektywnych wzbudzeń magnetycznych powinna być inna w niedomieszkowanych tlenkach miedzi z dalekozasięgowym porządkiem magnetycznym i np. w optymalnie domieszkowanych tlenkach miedzi z jedynie krótkozasięgowymi korelacjami magnetycznymi.

Artykuł [f1] pokazuje, że teoretycznie obliczony przekrój czynny RIXS w dominującym stopniu pokrywa się z zaobserwowanym eksperymentalnie widmem RIXS. Co więcej, ww. „przetrwanie” (*persistence*) kolektywnych wzbudzeń magnetycznych występuje nie tylko w widmie RIXS lecz również w spinowym dynamicznym czynniku strukturalnym obliczonym dla domieszkowanego modelu Hubbarda. Ten sprzeczny z intuicją wynik można częściowo wytłumaczyć przywołując istnienie tak zwanych procesów trójwęzłowych – czyli skorelowanych przeskoków, obecnych wyłącznie w przypadku domieszkowanych antyferromagnetyków i prowadzących do utrzymania energii wzbudzeń magnetycznych w przypadku domieszkowania. Jak to zostało omówione w [f2], fizyka taka nie jest obserwowana na sieci jednowymiarowej (1D), gdzie procesy trójwęzłowe są praktycznie nieistotne (ze względu na znacznie niższą liczbę możliwych dróg umożliwiających realizację procesów trójwęzłowych na sieci 1D niż 2D) oraz charakter kolektywnych wzbudzeń magnetycznych jest zupełnie inny. Tym niemniej stopniowe włączanie przeskoków między łańcuchami 1D prowadzi do „odzyskania” fizyki 2D już dla niewielkich wartości tychże przeskoków [f2].

- (g) Teoria widm fotoemisyjnych tlenków miedzi i irydu [badania niewchodzące w skład doktoratu]:

- [g1] Y. Wang\*, **K. Wohlfeld\***, B. Moritz, C. J. Jia, M. van Veenendaal, K. Wu, C.-C. Chen, T. P. Devereaux, **2015**, „Origin of Strong Dispersion in Hubbard Insulators”, **Physical Review B**, 92, 075119. [\*Autorzy wnieśli porównywalny wkład do niniejszej pracy]

[g2] E. M. Paerschke, **K. Wohlfeld**, K. Foyevtsova, J. van den Brink, **2017**, „Correlation induced electron-hole asymmetry in quasi-2D iridates”, **Nature Communications**, 8, 686.

Kluczowa rola, jaka została odegrana przez procesy trójwęzłowe w zrozumieniu „przetwarzania” kolektywnych wzbudzeń magnetycznych w domieszkowanych tlenkach miedzi [vide punkt (f) powyżej], może skłaniać nas do postawienia następującego pytania: czy ww. procesy trójwęzłowe mogą mieć znaczenie nie tylko dla magnetycznych, ale również dla elektronowych własności tlenków miedzi? W tym celu, w pracy [g1], obliczyliśmy funkcję spektralną dla pojedynczej dziury dodanej do stanu podstawowego niedomieszkowanego modelu Hubbarda i porównaliśmy ją z widmem obliczonym za pomocą modelu  $t$ - $J$  – zarówno uwzględniając w nim procesy trójwęzłowe jak i nie robiąc tego. Używając dokładnej diagonalizacji oraz samozgodnego przybliżenia Borna jednoznacznie wykazaliśmy, że relacja dyspersji, obserwowana dla wysokich energii widma fotoemisyjnego, jest właśnie przejawem istnienia procesów trójwęzłowych. Co ciekawe, obserwacja ta również wyjaśnia powód istnienia tzw. „wodospadu” w widmach ARPES tlenków miedzi.

Badania zaprezentowane w [g1] wykazały, że model  $t$ - $J$  lepiej opisuje obserwowane eksperymentalnie widma ARPES tlenków miedzi niż naiwnie można byłoby się tego spodziewać. Ten pozytywny wynik stanowił motywację badań, które opublikowaliśmy w pracy [g2] i które dotyczyły zrozumienia widm fotoemisji i tzw. odwrotnej fotoemisji kwazi-2D tlenków miedzi ( $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ ). Okazało się, że spektrum odwrotnej fotoemisji tlenków irydu jakościowo przypomina fotoemisję wykonaną na tlenkach miedzi i może być dobrze modelowane przez „zwykły” model  $t$ - $J$ . Z drugiej strony, widmo fotoemisji wymaga bardziej złożonego modelu, który uwzględnia co najmniej cztery różne stany multipletowe dla każdego jonu irydu. Wynik ten ma ważne konsekwencje dla badań domieszkowanych tlenków irydu: podczas gdy tlenki irydu domieszkowane elektronami są jakościowo podobne do dziurowo domieszkowanych tlenków miedzi, tlenki irydu z domieszką dziur nie przypominają domieszkowanych elektronowo tlenków miedzi i muszą być modelowane przez *wielopasmowy* model Hubbarda lub  $t$ - $J$ .

(h) Stabilność faz z magnetycznym porządkiem dalekozasięgowym w modelach z frustracją [badania niewchodzące w skład doktoratu]:

[h1] **K. Wohlfeld**, M. Daghofer, A. M. Oleś, **2011**, „Spin-orbital physics for  $p$  orbitals in alkali  $\text{RO}_2$  hyperoxides – generalization of the Goodenough-Kanamori rules”, **EPL (Europhysics Letters)**, 96, 27001.

[h2] D. Gotfryd, J. Rusnacko, **K. Wohlfeld**, G. Jackeli, J. Chaloupka, Andrzej M. Oleś, **2017**, „Phase diagram and spin correlations of the Kitaev-Heisenberg model: Importance of quantum effects”, **Physical Review B**, 95, 024426.

Z wyjątkiem badań przedstawionych w punktach (a-b) powyżej, które dotyczą wyłącznie stanów podstawowych wykazujących porządek dalekozasięgowy, większość badań zaprezentowanych w niniejszym cyklu prac dotyczy stanów wzbudzonych skorelowanych układów elektronowych. Artykuły [h1-h2] przedstawiają jeszcze inną klasę problemów: poprzez badanie istnienia kolektywnych stanów wzbudzonych przykładowego skorelowanego układu, sprawdzamy stabilność faz wykazujących porządek dalekozasięgowy.

W pracy [h1] staramy się zrozumieć, w jaki sposób uporządkowany stan magnetyczny o porządku dalekozasięgowym może być stabilizowany w układzie, który jest sfrustrowany – zarówno ze względu na geometrię sieci, jak również z uwagi na degenerację orbitalną stanu podstawowego. Obiektem naszych badań są tzw. nadtlutki metali alkalicznych ( $\text{RO}_2$ , gdzie  $R = \text{Rb}, \text{K}$  lub  $\text{Cs}$ ), które są dość nietypowymi układami z silnymi korelacjami na cząsteczkach tlenu, tworzących sfrustrowaną sieć *bct*. Otrzymany efektywny model spinowo-orbitalny dla tego związku został rozwiązany za pomocą teorii liniowej fali spinowej. Okazało się, że, z uwagi na występowanie kolektywnych wzbudzeń o zerowej energii, w ogólności wyprowadzony model nie posiada stanów podstawowych wykazujących porządek dalekozasięgowy. Obserwowany eksperymentalnie porządek magnetyczny można wytłumaczyć jedynie poprzez przywołanie efektu Jahna-Tellera.

W układach o silnym sprzężeniu spin-orbita (typu „on-site”), orbitalne stopnie swobody zwykle nie są *explicite* uwzględniane, ponieważ niskoenergetyczne modele mogą zostać wygodniej wyrażone przy pomocy całkowitego momentu pędu  $j = l + s$  [patrz rozdział VII w sekcji 4 (c)]. Niemniej jednak oddziaływania pomiędzy całkowitymi momentami pędu „wiedzą” o ich orbitalnej „składowej” i w związku z tym modele takie mogą wykazywać kierunkowość lub frustrację oddziaływań. Być może najlepiej znanym przykładem takiej fizyki jest model Kitajewa-Heisenberga na sieci o strukturze plastra miodu. Jest to model opisujący niskoenergetyczną fizykę tlenków irydu o chemicznym przepisie „2-1-3” ( $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ ). Powyższy model jest sfrustrowany, co najlepiej widać w pobliżu tak zwanych punktów Kitajewa (to znaczy, gdy oddziaływanie Heisenberga jest pominięte w ww. modelu) – stan podstawowy w tym przypadku jest ciecżą spinową. W pracy [h2] szczegółowo przeanalizowano diagram fazowy modelu Kitajewa-Heisenberga w zerowej temperaturze, wykorzystując dokładną diagonalizację w połączeniu z teorią pola średniego jak również przybliżenie liniowych fal spinowych. Tamże pokaliśmy, dlaczego z dwóch różnych cieczy

spinowych, stabilnych w tym modelu, ciecz spinowa z ferromagnetycznymi oddziaływaniami Kitajewa ma znacznie szerszy zakres stabilności niż ciecz spinowa z antyferromagnetycznymi oddziaływaniami Kitajewa.

*Wojciech Kowalski*