

UCH-FC  
DOC-F  
B982  
C.1

# Autoatrapamiento Electrónico en Modelos Cuánticos tipo Holstein y Nolineales

Tesis entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los  
requisitos para optar al grado de  
Doctor en Ciencias con mención en Física  
Facultad de Ciencias  
por

**Carlos A. Bustamante González**

enero, 2001

Director de Tesis: Dr. Mario Molina





FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

**Carlos A. Bustamante González**

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 28 de diciembre de 2000.

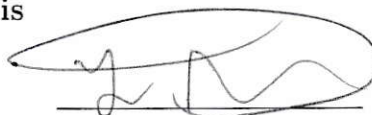
**Director de Tesis**

Dr. Mario Molina



**Comisión de Evaluación de Tesis**

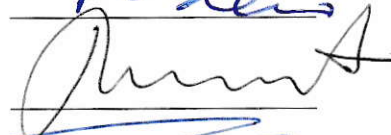
Dr. Jaime Rössler (Presidente)



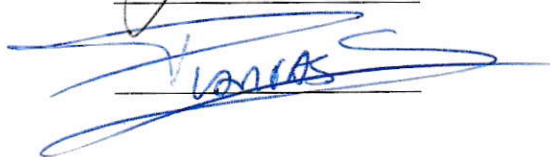
Dr. Patricio Cordero



Dr. Miguel Lagos



Dr. Patricio Vargas







# Agradecimientos

Gracias a esos buenos profesores, compañeros y amigos que me mostraron otras maneras de mirar el mundo.

A Mario Molina, tutor y amigo, de quien surgieron muchas de las ideas para este trabajo. Agradezco especialmente su cercanía en los buenos y malos tiempos. Gracias también a Julio Yañez por estar aquí y a Giorgos Tsironis por su cordialidad y calidez como anfitrión en Creta.

A Victoria Bello por el grato recuerdo que nos dejó.

Agradezco infinitamente a mi familia, Gabriela y Anandamayi, por su reconfortante apoyo y compañía.

Finalmente, quisiera agradecer el apoyo de CONICYT a través de una beca de doctorado y a FONDECYT con el proyecto de investigación de doctorado # 2980033 y el proyecto de término de tesis # 4990004. Sin su apoyo este trabajo de tesis no existiría.





# Resumen

Estudiamos la localización de un electrón o excitación en redes *tight-binding* debida a la interacción con fonones, usando el modelo cuántico de Holstein, o a efectos no lineales locales modelados con la ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS). Estos modelos muestran claramente el fenómeno de autoatrapamiento o *selftrapping* sobre cierto valor crítico del acoplamiento electrón-fonón o la no linealidad.

Usando el modelo de Holstein para un sistema de dos sitios determinamos el acoplamiento electrón-fonón necesario para producir autoatrapamiento o formar un polarón pequeño. Al incluir asimetrías en este sistema encontramos fenómenos de resonancia que facilitan la deslocalización del electrón. Además, observamos que una posible anarmonicidad de los osciladores puede dificultar el proceso de *selftrapping*. En sistemas unidimensionales infinitos estudiamos el efecto de una o más impurezas vibracionales en la dinámica de un electrón inicialmente localizado en un sitio de la cadena. Estas impurezas pueden localizar al electrón en una pequeña región de la cadena, observándose también resonancias que apoyan la deslocalización.

En sistemas DNLS revisamos el dímero y estudiamos la transición de autoatrapamiento en múltiples redes en varias dimensiones. Para el dímero encontramos que es posible una comparación, al menos cualitativa, con el modelo de Holstein para osciladores de baja frecuencia. En redes infinitas con no linealidad en uno o en todos los sitios encontramos que el valor crítico de no linealidad necesaria para producir autoatrapamiento es prácticamente independiente de los detalles de las redes cuando es normalizada adecuadamente. Este resultado puede ser válido para toda red con interacción de muy corto alcance y soluciones muy localizadas, como en el modelo de Holstein y otros, incluyendo casos con desorden.



# Abstract

We study the localization of an electron or excitation in tight-binding lattices due either to an electron-phonon interaction, described by the quantum Holstein model, or due to local nonlinear effects, described by the Discrete Nonlinear Schrödinger (DNLS) equation. Both of these models clearly exhibit the selftrapping phenomenon when the electron-phonon coupling or the nonlinearity parameter exceeds a critical value.

For the Holstein model, we consider a two-sites system and determine the electron-phonon coupling needed to produce selftrapping or a small polaron. The presence of asymmetries gives rise to resonances that assist the delocalization of the electron. This delocalization is also favored when one considers anharmonic oscillators. For infinite, one-dimensional systems, we study the effect of one or several vibrational impurities on the dynamics of an initially localized electron. These impurities can localize the electron over a small region of the chain, although there are also resonances where delocalization is favored.

For DNLS systems we revise the dimer and find that a qualitative comparison between the Holstein model and DNLS is possible for low-frequency oscillators. We compute the selftrapping transition for many infinite lattices of different geometries and dimensionalities. In lattices containing a single nonlinear impurity, or homogeneously nonlinear, we find that the critical nonlinearity for the onset of selftrapping is nearly independent of the details of the lattice, if the nonlinear parameter is normalized judiciously. This result could be extended for any lattice with short-range interactions and very localized solutions (as in the Holstein model) and could be valid even in disordered systems.



# Índice General

Resumen	v
Abstract	vii
Introducción	1
<b>1 El Modelo Cuántico de Holstein</b>	<b>5</b>
1.1 Polarones y el Modelo de Holstein . . . . .	7
1.2 Dímero de Holstein . . . . .	9
1.2.1 Dímero Simétrico . . . . .	12
1.2.2 Dímero Asimétrico . . . . .	18
1.2.3 Dímero Nolineal . . . . .	29
1.3 Cadenas con Impurezas tipo Holstein. . . . .	34
1.3.1 Cadenas con una impureza . . . . .	36
1.3.2 Cadenas con dos y más impurezas. . . . .	39
1.4 Por Investigar . . . . .	44
<b>2 La Ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS)</b>	<b>49</b>
2.1 DNLS y el fenómeno de <i>Selftrapping</i> . . . . .	50
2.2 DNLS como un modelo para el polarón de Holstein . . . . .	53
2.3 Dímero DNLS . . . . .	54
2.3.1 Dímero DNLS simétrico: Efecto de condiciones iniciales .	55
2.3.2 Dímero DNLS general . . . . .	59
2.3.3 Comparación con la Versión Semiclásica del Modelo de Holstein . . . . .	62

2.3.4	Comparación con el Dímero Cuántico de Holstein . . . . .	63
2.4	Aspectos Universales del <i>Selftrapping</i> en DNLS . . . . .	64
2.4.1	Estados Ligados . . . . .	67
2.4.2	<i>Selftrapping</i> ‘dinámico’ . . . . .	70
	<b>Conclusión</b>	<b>77</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>83</b>



# Índice de Figuras

1.1	Correlación $\chi_{1,1}$ entre la densidad de probabilidad en un sitio del dímero y el desplazamiento ‘fonónico’ en el sitio vecino. . . .	16
1.2	Dímero Cuántico Simétrico: línea crítica de autoatrapamiento y probabilidad promedio $\langle P \rangle_T$ . . . . .	17
1.3	Dímero Cuántico Asimétrico I: probabilidad promedio $\langle P \rangle_\infty$ en el espacio asimetría-acoplamiento para varias frecuencias $\omega$ .	21
1.4	Dímero Cuántico Asimétrico II: probabilidad promedio $\langle P \rangle_\infty$ para casos adiabáticos y antiadiabáticos . . . . .	22
1.5	<i>Hopping</i> efectivo reducido $V^*$ para el dímero en resonancias. .	26
1.6	Probabilidad promedio para tiempo finito $\langle P \rangle_T$ para el dímero asimétrico. . . . .	28
1.7	Correlación $\chi_{1,1}$ y línea de <i>selftrapping</i> para el dímero de Holstein con osciladores anarmónicos. . . . .	31
1.8	Diferencia de probabilidad $P_1(t) - P_2(t)$ en dímero con osciladores anarmónicos . . . . .	33
1.9	Probabilidad promedio $\langle P_o \rangle$ para una cadena con una impureza vibracional cuántica. . . . .	37
1.10	Probabilidad $P_n(t)$ para una cadena con una impureza vibracional cuántica en $n = 5$ . . . . .	38
1.11	Dímero de Holstein simétrico embebido en una cadena . . . . .	40
1.12	Dos impurezas cercanado un electrón. . . . .	41
1.13	<i>Hopping</i> retardado entre 2 impurezas separadas . . . . .	42
1.14	Cadena con 5 impurezas . . . . .	43
2.1	El potencial $W(p)$ para $p_o = .75$ . . . . .	58

2.2	Promedio temporal $\langle p \rangle$ de la diferencia de probabilidad entre los sitios de un dímero simétrico para condiciones iniciales arbitrarias . . . . .	59
2.3	Nolinealidad crítica $\gamma_c = \chi_c/2V$ para distintas condiciones iniciales $p_o$ . . . . .	60
2.4	Dímero DNLS: diagrama de fase para la probabilidad $\langle P \rangle_T$ . . . . .	61
2.5	Dímero Semiclásico: probabilidad promedio $\langle P \rangle_T$ en el sitio inicial . . . . .	63
2.6	Nolinealidad crítica $\gamma_c/z_b$ para formar un estado ligado en redes con una impureza no lineal . . . . .	69
2.7	Nolinealidad crítica ‘dinámica’ $\chi_c^{(dyn)}$ para <i>selftrapping</i> en redes con una impureza. . . . .	73

# Índice de Tablas

2.1	Nolinealidad crítica ‘dinámica’ en distintas redes <i>tight-binding</i>	75
-----	---	----



# Notación

## Notación de uso general

$H$	:	Hamiltoniano.
DNLS	:	Ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta. Modelo gobernado por esta ecuación.
$V$	:	Elemento de matriz de transferencia ( <i>overlap</i> o <i>hopping</i> ). Esta constante da la probabilidad de paso del electrón entre sitios que son primeros vecinos en la red <i>tight-binding</i> . Usualmente fijamos la escala de energía tomando $V = 1$ (consideramos $\hbar = 1$ ).
$t$	:	Tiempo. Usualmente en unidades $[1/V]$ .
$P, p$	:	Probabilidades electrónicas.
$T$	:	Tiempo máximo usado para promediar cantidades tiempo-dependientes o en la integración numérica de ecuaciones dinámicas.
$\delta, \Delta$	:	Diferencia de energías de sitio.
$\langle \mathbf{n}^2 \rangle$	:	Desplazamiento cuadrático medio para la función de onda del electrón. Mide cuando se ha extendido el electrón en la red.
$( )_i, ( )_n, \dots$	:	Los subíndices generalmente denotan el sitio de la red al cual se asocian cantidades u operadores.
$( )_c$	:	Valor crítico de algún parámetro.

## Notación usada en el capítulo 1

$\omega$	:	Frecuencia de osciladores (energía de fonones; $\hbar = 1$ ).
$g, G$	:	Constante de acoplamiento electrón-fonón.
$C_i^\dagger, C_i$	:	Operadores de creación y destrucción de electrones en el sitio $i$ .
$a_i^\dagger, a_i$	:	Operadores de creación y destrucción de fonones tipo Einstein en el sitio $i$ .
$a^\dagger, a, b^\dagger, b$	:	Operadores fonónicos de tipo simétrico y antisimétrico, usados para el dímero.
$\chi_{i,j}$	:	Correlaciones entre densidad de probabilidad electrónica y el desplazamiento fonónico.
$V_{\text{eff}}, V^*$	:	Constantes de <i>hopping</i> efectiva o reducida.
$\eta$	:	Parámetro de anarmonicidad de los osciladores.

## Notación usada en el capítulo 2

$C_n(t)$	:	Amplitud de probabilidad de encontrar un electrón en el sitio $n$ de la red <i>tight-binding</i> en el tiempo $t$ .
$\chi_n$	:	Parámetro de no linealidad en el sitio $n$ .
$\epsilon_n$	:	Energía de sitio para el sitio $n$ .
$\alpha$	:	Exponente de no linealidad en la ecuación DNLS generalizada.
$u_n, k, M$	:	Desplazamiento, constante de resorte y masa del oscilador clásico del sitio $n$ .
$\lambda$	:	Acoplamiento entre la densidad electrónica y el desplazamiento de un oscilador clásico en un modelo de Holstein semiclásico.
$\chi_c, \chi_c^{(\text{dyn})}$	:	Parámetro de no linealidad crítico necesario para la aparición de un estado ligado o para producir <i>selftrapping</i> de un electrón en la red.
$\gamma$	:	Parámetro de no linealidad escalado usando generalmente el ancho de banda de cada red.
$G, G^{(0)}, G_{mn}$	:	Funciones de Green para redes.

# Introducción

Presentamos en este trabajo de tesis un estudio del comportamiento de un electrón u otra excitación en redes *tight-binding*, centrándonos en el fenómeno de autoatrapamiento o *selftrapping*, esto es, fuerte localización debida a la interacción electrón-fonón o a potenciales no lineales. Usamos modelos cuánticos simples que muestran características generales de autoatrapamiento y que permiten obtener detalles cuantitativos de este fenómeno. La aproximación *tight-binding*, como la usaremos aquí, sólo considera un estado electrónico u ‘orbital’ por cada sitio de la red. Estos estados, llamados estados de Wannier, están localizados en cada sitio y sólo existe probabilidad de pasar de un sitio a los vecinos más cercano. Usaremos estos estados para describir la parte electrónica de las función de onda del sistema.

El fenómeno de *selftrapping* es relevante en muchas áreas, en física de sólidos, óptica no lineal y cuántica, química, sistemas biológicos (bioquímica), por nombrar algunas. Esencialmente, existe seltrapping en un sistema si este reacciona ante una excitación localizada tratando de confinarla o mantenerla localizada; si la excitación es extendida, la reacción del sistema es comparativamente irrelevante. La excitación puede ser una partícula (electrón), cuasipartícula (excitón), energía vibracional, luz, entre otros, ‘moviéndose’ en un material sólido o líquido. En el contexto de física de sólidos un electrón deforma fuertemente la red en la que está inserto, creando un pozo de potencial que le impide moverse con facilidad. Este proceso de ‘auto-localización’ ciertamente tiene relación con la dinámica del sistema, pero también puede asociarse a la existencia de soluciones localizadas. Estas características, existencia de *selftrapping* y/o de soluciones muy localizadas, serán nuestro principal objetivo de estudio ya que modifican de gran manera muchas propiedades físicas interesantes.



Por ejemplo, soluciones tipo polarones en sólidos son importantes en procesos de transporte energético y electrónico, como la potencia termoeléctrica[6, 25] y conducción en cristales moleculares[6, 34, 35], iónicos, semiconductores[6], superconductores de alta temperatura crítica [3], polímeros y muchos otros materiales, tanto cristalinos como no-cristalinos. Estos polarones afectan también las propiedades ópticas de sólidos<sup>1</sup> y líquidos<sup>2</sup>. Otras soluciones localizadas, los *breathers discretos*, aparecen en redes de osciladores anármonicos acoplados[7, 28, 49] y otros sistemas no lineales, produciendo cambios notables en propiedades térmicas[86] y fenómenos de relajación energética[9, 69, 85].

Otros mecanismos de localización son posibles, principalmente asociados a desorden, sin embargo, la ‘auto-localización’ no requiere de un quiebre de simetría translacional para aparecer. La interacción con el campo o los potenciales no lineales hacen el trabajo. No obstante, mecanismos combinados pueden provocar efectos inesperados, el efecto de localización debido al desorden puede ser anulado o reforzado por los efectos no lineales o interacción partícula-campo. Es por esto que exploramos también sistemas carentes de simetría translacional, principalmente por la inserción de impurezas. Muchas posibilidades quedaron abiertas en esta dirección.

En sistemas completamente cuánticos, con partícula y campo tratados cuánticamente, el estudio es muy complejo. Sólo características generales y algunos pocas cantidades pueden obtenerse usando métodos analíticos[6, 50, 70] y usualmente sólo en casos límites. Por otra parte, el tratamiento numérico sólo permite considerar sistemas pequeños, aunque es posible explorar un rango más amplio de parámetros[70]. Otro enfoque posible es utilizar una aproximación clásica para el campo, por ejemplo, osciladores clásicos en lugar de fonones, o potenciales no lineales que simulen la interacción partícula-campo. Aquí utilizaremos métodos numéricos para tratar el problema completamente cuántico y también estudiaremos el *selftrapping* que aparecen en uno de estos modelos con potenciales no lineales, que en general lo consideraremos como una

---

<sup>1</sup>L.D. Landau[47] imaginó el mecanismo de *selftrapping* de electrones, que forma polarones pequeños, como el responsable de los centros de color (*F centers*) en algunos cristales (NaCl originalmente).

<sup>2</sup>Ver por ejemplo una fotografía de amoníaco ‘azulado’ por la presencia de pequeños polarones en el artículo [26]



aproximación para el problema totalmente cuántico.

Utilizamos principalmente el modelo de Holstein[34, 35, 50, 70] y la ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS)[24, 33, 84]. Ambos ha sido ampliamente estudiados, el primero en teoría de polarones y el segundo dondequiera que aparezcan procesos de *selftrapping*. La comparación entre ambos es interesante pues DNLS puede obtenerse de un modelo de Holstein con osciladores tratados clásicamente, en el límite de alta frecuencia vibracional. Sin embargo, en esta tesis trataremos separadamente estos modelos, en parte porque DNLS puede ser considerado desde una perspectiva más amplia, como una ecuación paradigmática que modela procesos de *selftrapping* en sólidos, óptica no lineal o sistemas de osciladores anarmónicos acoplados entre otros, sustenta soluciones tipo *breathers discretos* que muestran una rica fenomenología y además es matemáticamente atractiva. Se dedica un capítulo para cada uno de estos modelos. Comparaciones pertinentes serán comentadas oportunamente y tratadas en detalle sólo para el caso particular de un sistema de dos sitios (capítulo 2, sección 2.3).

En el modelo de Holstein estudiamos con gran detalle el dímero o sistema de dos sitios considerando asimetrías y también anarmonicidad de los osciladores cuánticos como extensión al modelo. Además exploramos el comportamiento de un electrón inicialmente localizado en cadenas con unas pocas impurezas vibracionales cuánticas embebidas en ellas. Estudiamos la posibilidad de autoatrapamiento o confinamiento en una pequeña región del espacio. Encontramos interesantes resonancias, efectos claramente cuánticos, que pueden afectar el proceso de localización.

En DNLS estudiamos el dímero para comparar con los resultados obtenidos del modelo de Holstein. Sólo bajo determinadas condiciones la comparación es posible y útil, al menos cualitativamente. Además encontramos aspectos universales notables para los valores críticos de la transición de *selftrapping* en una gran variedad de redes *tight-binding*. Estos resultados son ciertamente relevantes y su utilidad radica principalmente en la posibilidad de estimar el valor de no linealidad necesaria para conseguir *selftrapping* en nuevos o inexplorados sistemas o en disposiciones especiales requeridas, por ejemplo, en un experimento o aplicación práctica. Además, esta ‘universalidad’ podría apare-

cer en muchos otros sistemas con interacción de muy corto alcance y soluciones localizadas, según la interpretación que damos a nuestros resultados.

Cada capítulo cuenta con una introducción donde presentamos el modelo, damos un bosquejo histórico y lo ponemos en el contexto que nos interesa. La parte central consta principalmente de estudios numéricos en sistemas pequeños y grandes junto con exploraciones de algunas de las posibles extensiones de los modelos. Además hay comentarios y descripciones de trabajo no terminado o por hacer. Finalizamos con un breve sumario y algunas conclusiones, comentando sobre posibles investigaciones futuras.

He dejado fuera algunos estudios inconclusos en otros sistemas pequeños, particularmente el trímero o sistema de 3 sitios, que sólo aporta detalles al panorama general dado para el dímero y es más complicado desde el punto de vista numérico. También prescindimos de estudios en progreso sobre *breathers discretos* o ‘modos intrínsecos localizados’ en DNLS, que aparece como otra muy interesante perspectiva para enfocar el problema de la ‘universalidad’. Estos estudios, tanto analíticos como numéricos, estaban pensados como un primer paso para iniciarse en el campos de los *breathers discretos*, muy activo actualmente. Sin embargo, hay una amplia literatura introductoria al respecto[49, 7, 28, 52, 53], fácilmente accesible. Tampoco he incluido material básico de apoyo o explicativo, pero hay mucha bibliografía que puede ser revisada. No debiera ser necesario revisar más que textos de mecánica cuántica, física de sólidos y probablemente métodos numéricos, para entender e incluso poder continuar algunos cálculos. Para las materias específicas tratadas en la tesis recomiendo las referencias [3, 6, 7, 24, 28, 50, 52, 70, 84].

De alguna manera me siento abandonando un trabajo inconcluso. Quisiera haber dejado una obra más autocontenida. Espero que aunque no sea del todo amigable para los legos, pueda motivar la imaginación e incitar la curiosidad de más de alguno. Si logra servir de inspiración para un estudiante, estaré más que satisfecho.

---

# Capítulo 1

## El Modelo Cuántico de Holstein

En este capítulo examinaremos un sistema cuántico de un electrón o alguna excitación moviéndose en una red e interactuando fuertemente con los modos armónicos de vibración de esta red. La interacción o acoplamiento electrón-fonón es local y lineal en el desplazamiento de los osciladores asociados a cada sitio de la red. Este sistema forma el llamado modelo de cristal molecular de Holstein[34, 35, 50, 70]. Originalmente fue pensado como un modelo de cristal donde cada sitio de la red cristalina corresponde a una molécula, como sucede por ejemplo con el  $H_2$  o el  $N_2$  sólido. El electrón en esta red es tratado en la aproximación *tight-binding* usando sólo un estado u ‘orbital’ por sitio y permitiendo ‘saltos’ sólo entre sitios que son primeros vecinos en la red. La interacción del electrón es con los modos vibracionales internos de la molécula. No consideramos vibraciones intermoleculares, es decir, la posición de la molécula en la red no cambia.

La interacción de muy corto alcance posibilita la formación de quasipartículas muy localizadas o polarones pequeños. Esto ocurre para valores altos del acoplamiento electrón-fonón. Para acoplamiento débil, el electrón es levemente afectado y se comporta en gran medida como un electrón libre, aunque bajo algunas condiciones puede notarse el aumento de su masa efectiva y puede asignársele un tamaño grande pero sin extenderse totalmente, por lo cual es llamado un estado de polarón grande. La transición de un polarón grande a uno pequeño al aumentar el acoplamiento se puede estudiar con mucho detalle



en sistemas pequeños. Es lo que haremos en un dímero o modelo de dos sitios. Además veremos el efecto que produce en este proceso de localización algunas posibles asimetrías y anarmonicidad de los osciladores, que incluiremos como generalizaciones inmediatas del modelo. Como resultado mostraremos que existen situaciones resonantes para casos asimétricos que facilitan la deslocalización del electrón aún para acoplamientos fuertes. Alternativamente podemos decir que es posible anular los efectos de localización lineal, debidos sólo a la asimetría, al incluir interacción electrón-fonón. Las vibraciones ayudarían a escapar al electrón de un pozo de potencial estático en una suerte de deslocalización asistida por fonones. La anarmonicidad de los osciladores también puede dar más movilidad a un polarón pequeño.

Estudiaremos también sistemas más grandes. Mostraremos resultados numéricos de la evolución temporal de un electrón inicialmente localizado en cadenas esencialmente infinitas. Veremos que la presencia de impurezas vibracionales modifica el comportamiento del electrón. Las impurezas serán tratadas cuánticamente e interactúan con el electrón linealmente, como en el modelo de Holstein. Estas impurezas pueden atrapar parte o la totalidad de la función de onda electrónica en una pequeña región de la cadena. También notamos aquí efectos resonantes que permiten escapar una porción mayor de la función de onda electrónica. Estas resonancias son explicadas mediante un análisis perturbativo realizado en detalle para el dímero.

La dinámica y propiedades de autoatrapamiento en este problema con fuerte interacción electrón-fonón pueden ser muy compleja. Aún así es posible una descripción cualitativa, y en algunos casos incluso cuantitativa, del comportamiento observado. Comenzaremos con una sección introductoria al tema de los polarones. Luego mostraremos algunos resultados en sistemas pequeños de dos sitios. Proseguimos con una sección que explora sistemas unidimensionales infinitos con pocas impurezas vibracionales para terminar con una sección que recopila algunas ideas para desarrollar en trabajos futuros.

## 1.1 Polarones y el Modelo de Holstein

En el año 1933, L. D. Landau[47] consideró el problema de un electrón cuántico en fuerte interacción con un campo polarizable clásico y concluyó que el electrón se localiza en el pozo de potencial creado auto-consistentemente por la deformación del campo. La presencia del electrón crea el potencial que lo mantiene atrapado. Se forma una nueva entidad llamada polarón, constituida por el electrón y la deformación que produce. La motivación de Landau fue explicar los centros de color (*F centers*<sup>1</sup>) que aparecen en ciertos cristales, particularmente en NaCl, pero el concepto resultó valioso en un contexto mucho más general. Representa un ejemplo simple pero no trivial de interacción de una partícula cuántica con un campo, usualmente tratado cuánticamente también (fonones, magnones, etc.). Esta entidad, electrón más la nube de fonones que lo rodean, es responsable de muchas propiedades notables, afecta tanto el transporte como características ópticas en sólidos.

Muchísimos materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, cristalinos y amorfos, tienen la capacidad de sostener polarones de varios tipos. De aquí el gran interés en investigarlos teóricamente, interés que se ha mantenido desde los años '50. Varios modelos han surgido desde entonces, que pueden describir características generales, como el modelo de Fröhlich[50] o el de Holstein. Otros muchos modelos consideran extensiones o modificaciones de los de Fröhlich o Holstein para incluir efectos adicionales o características muy específicas de ciertos materiales. Un ejemplo es el modelo de Su, Schrieffer y Hegger[80, 31] para polímeros conductores como el poliacetileno y el politiofeno. El tratamiento numérico es cada vez más frecuente dada la complejidad de estos modelos.

En un par de famosos artículos de 1959[34, 35], T.D. Holstein introdujo un modelo para describir un cristal molecular en la perspectiva de la teoría de polarones. El modelo considera un electrón en una red *tight-binding* donde cada sitio de la red es una molécula. Esta molécula posee modos vibracionales internos, que se acoplan fuertemente con el electrón. Por simplicidad, la inter-

---

<sup>1</sup>En realidad los *F centers* son electrones ligados a una 'vacancia' o carencia de un ión, en este caso un anión, en un cristal. Por ejemplo, el electrón podría reemplazar al  $\text{Cl}^-$  en LiCl, NaCl, etc.



acción considerada es lineal en los desplazamientos relativos de los átomos en la molécula de cada sitio y proporcional a la densidad de probabilidad electrónica en dicho sitio. Las moléculas de cada sitio pueden ser muy complejas como en el caso de polímeros, proteínas o cristales orgánicos. En algunos de estos materiales es posible usar el modelo de Holstein como una primera aproximación al problema, sobre todo si existen unos pocos grados de libertad relevantes en cada molécula.

Desde su introducción, el modelo de Holstein ha sido ampliamente usado, debido en parte a su simplicidad y a la posibilidad de encontrar soluciones muy localizadas, los polarones pequeños, además de los típicos estados más extendidos o polarones grandes que aparecen en modelos tipo Fröhlich<sup>2</sup>. Es posible estudiar muchos detalles de estas soluciones, lo cual da un panorama teórico general sobre lo que se puede esperar de su comportamiento y las consecuencias que tendrán sobre las propiedades físicas de muchos materiales, especialmente las vinculadas al transporte electrónico y energético[6, 63, 3]. Por ejemplo, aparece un régimen de conducción por *hopping* de polarones pequeños, que es activado por temperatura. La conductividad mejora al incrementar la temperatura sobre cierta energía de activación. Esta característica se observa claramente en sólidos de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO,  $\epsilon$ -WO<sub>3-x</sub>, azufre ortorrómbico y otros[63, 3]. También es posible investigar propiedades ópticas en este modelo, asociadas a la respuesta ante ‘estímulos’ de altas frecuencias.

Actualmente el modelo de Holstein sustenta en gran medida la teoría de polarones pequeños y ha cobrado nuevo vigor gracias a nuevos y mejores computadores y métodos numéricos que permiten investigar muchos detalles inexplorados y nueva fenomenología. Posibles aplicaciones o representaciones experimentales también se investigan, aunque usualmente se utilizan extensiones para considerar otros efectos, como en el modelo Su-Schrieffer-Hegger, que incluye la posibilidad de interacción con fonones acústicos. Detalles sobre observaciones experimentales de polarones pueden encontrarse en las referencias [6], [63] y [3].

---

<sup>2</sup>En el estudio de polarones grandes es usual tratar el material como un continuo. Debido a ello los métodos de trabajo difieren bastante de los usados en esta tesis, donde es importante el carácter discreto del sistema.

Aplicaciones actuales de la teoría de polarones incluyen la conducción en polímeros, magnetoresistencia ‘colosal’ en manganitas, y superconductividad de alta temperatura crítica, todos con propuestas muy atractivas tanto teórica como experimentalmente.

Probablemente el estudio de los polarones continuará siendo tan importante como actualmente, especialmente en física de sólidos, debido a la gran variedad de materiales donde la interacción electrón-fonón es relevante. Además, todos estos estudios teóricos tienen relevancia en otros campos, ya que sirven como un ejemplo importante de un sistema interactuante partícula-campo. Como tal, es una útil fuente de ideas y métodos de trabajo para muchos sistemas análogos en otras áreas de la física, v.g. óptica cuántica (sistemas con interacción electrón-campo electromagnético).

En la sección siguiente veremos en detalle algunas de las características polarónicas que presenta el modelo de Holstein para un electrón en un sistema pequeño de dos sitios.

## 1.2 Dímero de Holstein

En esta sección consideraremos la versión más simple del modelo de Holstein: el problema de dos sitios o dímero con un electrón o excitación en él. El electrón interactúa con fonones asociados a cada uno de estos sitios. Sin embargo, no nos restringiremos al caso simétrico simple, es decir, con sitios idénticos y acoplamiento con osciladores armónicos, sino que introduciremos asimetrías para luego considerar el efecto de anarmonicidad en los osciladores. Veremos que al incrementar la magnitud del acoplamiento electrón-fonón el electrón se localiza formando un polarón pequeño. Hay una clara transición desde estados extendidos a estados localizados, y aunque no siempre es abrupta, determinaremos un valor crítico de acoplamiento para esta transición. En casos asimétricos encontramos resonancias que facilitan la deslocalización del electrón. Fuera de estas resonancias se restringe el *hopping* reducido del polarón pequeño. Veremos también que osciladores anarmónicos requieren de un mayor acoplamiento electrón-fonón para atrapar al electrón.

En el modelo de Holstein cada sitio posee un grado vibracional que se acopla fuertemente con el electrón. Lo más simple es pensar en una molécula diatómica en cada sitio. El grado de libertad vibracional dado por la distancia interatómica es tratado en la aproximación armónica. La distancia entre átomos cambia con la presencia del electrón dando lugar a la interacción electrón-fonón. Esta interacción depende linealmente en la distancia interatómica.

El modelo que usaremos para el caso de dos sitios viene descrito por el siguiente Hamiltoniano [34, 35, 67, 78]:

$$H = H_e + H_f + H_{e-f} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} H_e &= \delta C_1^\dagger C_1 - V(C_1^\dagger C_2 + C_2^\dagger C_1) \\ H_f &= \omega (a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2) \\ H_{e-f} &= g_1 C_1^\dagger C_1 (a_1^\dagger + a_1) + g_2 C_2^\dagger C_2 (a_2^\dagger + a_2) \end{aligned}$$

Para cada sitio  $j$ , el operador  $C_j^\dagger(C_j)$  crea(destruye) un electrón,  $a_j^\dagger(a_j)$  crea (destruye) fonones y  $g_j$  es el correspondiente acoplamiento electrón-fonón. El parámetro  $\delta$  es la diferencia en energía de sitio. La frecuencia de los osciladores tipo Einstein viene dada por  $\omega$ . La constante de *hopping* o elemento de matriz de transferencia  $V$  determina el paso del electrón de un sitio al vecino. Generalmente usaremos  $V = 1$  en los cálculos numéricos, fijando con esto la escala de energía y de tiempo<sup>3</sup>.

La frecuencia  $\omega$  es escogida igual en ambos osciladores por simplicidad. En casos asimétricos generales como los que quisieramos estudiar, cada sitio podría corresponder a un molécula distinta, posiblemente con otros átomos o con isótopos o con otra estructura. De esta manera, además de tener distintas energías de sitio y acoplamientos electrón-fonón, la frecuencia vibracional sería distinta. Considerar frecuencias distintas es posible pero no hay simplificación analítica y el trabajo numérico se vuelve mucho más lento. Por ello sólo mantenemos diferentes energías de sitio y acoplamientos  $g_i$ . Aunque es difícil imaginar una caso real<sup>4</sup> donde esta situación se presente, el carácter

<sup>3</sup>Para la constante de Plank siempre consideramos  $\hbar = 1$ .

<sup>4</sup>Un modelo similar al nuestro en cuanto a las asimetrías es utilizado para estudiar



genérico del modelo da esperanzas para una posible realización experimental. Con este carácter genérico presentamos nuestro trabajo teórico: será un estudio de un sistema de dos estados para una partícula que interactúa con distinta intensidad con dos campos bosónicos.

La simplificación obtenida al considerar osciladores de igual frecuencia permite desacoplar uno de los campos fonónicos en (1.1). Para ello usamos la siguiente transformación canónica<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{G} \left( g_1 a_1 - g_2 a_2 - \frac{g_2^2}{\omega} \right) \\ b &= \frac{1}{G} \left( g_2 a_1 + g_1 a_2 + \frac{g_1 g_2}{\omega} \right) \end{aligned}$$

donde  $G \equiv (g_1^2 + g_2^2)^{1/2}$  es un acoplamiento efectivo. Usando  $\Delta \equiv \delta + (g_2^2 - g_1^2)/\omega$  como un parámetro de asimetría total, el Hamiltoniano transformado puede ser reescrito como<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} H &= (\Delta + G^2/\omega) C_1^\dagger C_1 - V (C_1^\dagger C_2 + C_2^\dagger C_1) + \omega a^\dagger a + \\ &+ G C_1^\dagger C_1 (a + a^\dagger) + (\omega b^\dagger b - g_2^2/\omega) \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde se evidencia que los fonones “ $b$ ” han quedado desacoplados. Prescindiremos de aquí en adelante del último término entre paréntesis, ya que no interviene en la dinámica del electrón. Otra forma de ver este desacoplamiento pueden ser revisadas en la referencia [78]. Allí se enfoca el problema como un sistema de spin acoplado a bosones sobre los cuales se aplica una transformación de Bogoliubov, análoga a la nuestra. También, para el caso simétrico, es posible aprovechar la simetría de intercambio desde el principio como se muestra en referencia [74]. Este último procedimiento permite considerar hamiltonianos con contribuciones fonónicas  $H_f$  más complejas, siempre que mantengan la simetría. Un ejemplo, con contribuciones no lineales, será estudiado en la

---

propiedades espectroscópicas del ácido dianhídrido perilenetetracarboxílico (PTCDA) en la referencia [32]. PTCDA es un cristal molecular orgánico usado como prototipo en estudios de electroluminiscencia en sistemas moleculares y poliméricos.

<sup>5</sup>Mantiene las relaciones de conmutación de los operadores:  $[a, a^\dagger] = 1 = [b, b^\dagger]$  y  $[a, b^\dagger] = 0$ .

<sup>6</sup>Usamos  $C_1^\dagger C_1 + C_2^\dagger C_2 = 1$ .

subsección 1.2.3, página 29.

Esta notable simplificación permite diagonalizar numéricamente el hamiltoniano con relativa facilidad. Truncamos previamente el espacio de Hilbert, manteniendo estados con un número de fonones entre 10 y 200 típicamente. Luego usamos subrutinas standard en Fortran77 tomadas de “Numerical Recipes” [65], para la diagonalización<sup>7</sup>. Con las autoenergías y autofunciones podemos calcular los observables que nos interesan. Consideraremos un electrón inicialmente localizado por completo en uno de los sitios (“sitio 1”) y calcularemos la probabilidad  $P(t)$  de encontrarlo en el sitio inicial en un tiempo posterior  $t$ . Nos centraremos particularmente en el promedio a tiempos largos  $\langle P \rangle_T = (1/T) \int_0^T P(t) dt$ , así como en el límite a tiempo infinito  $\langle P \rangle_\infty$ . Para los fonones consideraremos dos tipos de condiciones iniciales: osciladores *no-desplazados*, sin fonones presentes, y osciladores naturalmente *relajados* según la presencia del electrón (un estado coherente). Notemos que la última condición corresponde al estado fundamental del hamiltoniano con  $V = 0$ , es decir, para sitios desconectados.

Consideraremos en las siguientes secciones los casos de sitios simétricos, asimétricos y una extensión para osciladores anarmónicos.

### 1.2.1 Dímero Simétrico

Consideremos el modelo para dos sitios descrito previamente con la condición adicional  $\Delta = 0$ . Llamaremos a este modelo dímero simétrico. Este modelo, en su versión realmente simétrica con  $\delta = 0$ , ha sido ampliamente estudiado [3, 67, 20, 21, 2, 78, 75] pues a pesar de su simpleza, es capaz de captar las principales características asociadas al autoatrapamiento en el modelo de Holstein. Es incluso posible pensar en observaciones experimentales, principalmente espectroscópicas [67, 20, 21, 2], de rasgos derivados del fuerte carácter polarónico del modelo para acoplamientos fuertes. Nuestra perspectiva aquí es observar la transición de polarón grande a pequeño. En este modelo, un polarón pequeño está localizado esencialmente en un sitio de la red. La tran-

<sup>7</sup>Sobre matrices tridiagonales usamos el algoritmo QR. Otras matrices son llevadas previamente a su forma tridiagonal usando un algoritmo Householder.

sición de localización no ocurre abruptamente al aumentar el acoplamiento; existe una región o rango de valores para el parámetro de acoplamiento donde esta transición se lleva a cabo. Determinaremos esta región y un valor ‘crítico’ de acoplamiento para marcar la transición. Veremos que esta transición no difiere significativamente de la observada en sistemas más grandes debido a la extrema localización de los estados de polarón pequeño.

Notemos primero que este modelo con  $\Delta = 0$  incluye una familia de dímeros originalmente asimétricos, es decir, casos donde  $\delta \neq 0$  y  $g_1 - g_2 \neq 0$ , pero cancelándose mutuamente. Para esta situación es posible probar que la probabilidad de encontrar al electrón en el sitio inicial promediada a tiempo infinito es

$$\langle P \rangle_\infty = 1/2 ,$$

independiente de las condiciones iniciales. El hamiltoniano original puede ser separado en dos bloques tridiagonales  $H_\pm$ , distintos para valores finitos de los parámetros, con autovalores  $\{\epsilon_\pm\}$  y autofunciones  $\{|\epsilon_\pm\rangle\}$ . La probabilidad en el sitio inicial  $P(t)$  puede ser escrita

$$P(t) = (1/2) + \sum_{\epsilon_+, \epsilon_-} C(|\epsilon_\pm\rangle) \cos((\epsilon_+ - \epsilon_-)t) ,$$

donde los coeficientes  $C(|\epsilon_\pm\rangle)$  dependen de las condiciones iniciales y de los autovectores  $|\epsilon_\pm\rangle$ . No existiendo degeneración entre los conjuntos  $\{\epsilon_+\}$  y  $\{\epsilon_-\}$ , la probabilidad promedio será  $\langle P \rangle_\infty = 1/2$ , para cualquier condición inicial. Esto puede ser fácilmente entendido al pensar en la simetría permutacional del caso ‘realmente simétrico’  $\delta = 0$ . Aquí, una solución localizada en uno de los sitios tendrá la misma energía que la solución ‘reflejada’, localizada en el otro sitio. El *hopping*  $V$  mezcla ambas soluciones produciendo autoestados extendidos (como los estados *bonding* y *antibonding* en una molécula  $H_2^+$ ). Cualquier condición inicial expandida en esta base de estados extendidos dará como resultado  $\langle P \rangle_\infty = 1/2$ .

En lo que resta de esta subsección usaremos el parámetro de acoplamiento  $g \equiv G/\sqrt{2}$  ya que permite una mejor comparación con resultados previos.



Este acoplamiento corresponde al de cada sitio cuando  $\delta = 0$ , o sea, en un dímero ‘realmente’ simétrico.

Estamos interesados en los límites adiabático ( $\omega \ll V$ ) y antiadiabático ( $\omega \gg V$ ). Para osciladores inicialmente *relajados*, en el caso **antiadiabático** obtenemos:

$$P(t) \approx \frac{1}{2}(1 + \cos(2 V_{\text{eff}} t)) , \quad (1.3)$$

es decir, prácticamente sólo un coeficiente  $C(|\epsilon_{\pm})$  es dominante y la frecuencia asociada a él es  $(\epsilon_+ - \epsilon_-) = 2V_{\text{eff}}$ . Este *hopping* efectivo decrece según

$$V_{\text{eff}} \sim V \exp(-(g/\omega)^2) ,$$

para todos los valores de  $g/\omega$  en este caso. Esto corresponde, para el caso del dímero, al angostamiento de la banda ‘polarónica’. Es un comportamiento bien conocido y comprendido que puede obtenerse mediante una transformación de Lang-Firsov sobre el hamiltoniano de Holstein (1.1), seguido de una aproximación perturbativa de primer orden (Rayleigh-Schrödinger degenerada) en el límite de acoplamiento fuerte, donde el término de energía cinética es pequeño[3, 79].

En el régimen **adiabático** ( $\omega \ll V$ ), con osciladores inicialmente *relajados*, el comportamiento del electrón es similar al caso previo, es decir, es descrito por (1.3) pero sólo en los límites  $g/\omega < 1$ , donde se tiene un electrón prácticamente libre con  $V_{\text{eff}} \sim V$ , o para  $g/\omega \gg 1$ , donde nuevamente tenemos un decrecimiento exponencial similar para  $V_{\text{eff}}$ <sup>8</sup>. Esto también puede ser entendido usando argumentos perturbativos, aunque esta vez adiabáticos, para osciladores de frecuencia pequeña[3]. En la región de acoplamiento intermedio, para este caso adiabático, la probabilidad  $P(t)$  muestra un comportamiento complejo que refleja la presencia de varias escalas de frecuencia (ver por ejemplo la referencia [75]).

<sup>8</sup>Este comportamiento probablemente tiene relación con una ‘línea de comienzo’ del angostamiento de banda, como se ha observado en cadenas largas[72], pero en este caso es difícil definir claramente esta ‘línea de comienzo’ del angostamiento, de hecho, ni siquiera tenemos una banda propiamente tal.

Aún cuando  $\langle P \rangle_\infty = 1/2$  parece no dejar cabida a fenómenos de autoatrapamiento como los observados en otros sistemas, es evidente de (1.3), que el *hopping* efectivo puede decrecer hasta el punto de mantener al electrón por largo tiempo en el sitio inicial. Para una escala de tiempo observacional  $T$ , examinamos el promedio  $\langle P \rangle_T$  de probabilidad electrónica en el sitio inicial. Los resultados se muestran en las figuras 1.2(a) y (b). Notemos que el comportamiento de  $\langle P \rangle_T$  es análogo a su contraparte en DNLS<sup>9</sup>, con un valor crítico para  $g/\omega$  sobre el cual el electrón tiende a confinarse en el sitio inicial formando un “pequeño polarón”, un electrón muy localizado con movilidad reducida.

La transición entre un electrón prácticamente libre (polarón grande) y un comportamiento de pequeño polarón, puede ser determinada usando diversos criterios. Usaremos primariamente el siguiente[13], basado en el examen de la función de correlación

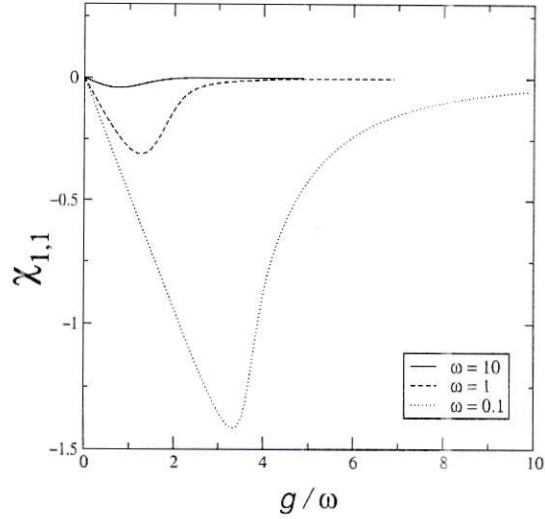
$$\chi_{1,1} = \langle \phi_0 | C_1^\dagger C_1 (a_2^\dagger + a_2) | \phi_0 \rangle$$

entre la densidad de probabilidad electrónica en un sitio y el desplazamiento del oscilador en el sitio vecino, para el estado fundamental  $|\phi_0\rangle$ . Una correlación  $\chi_{1,1}$  típica se muestra en la figura 1.1. El valor máximo de la pendiente  $d\chi_{1,1}/d(g/\omega)$  determina el punto crítico  $(g/\omega)_c$  y el máximo(mínimo) valor de su segunda derivada  $d^2\chi_{1,1}/d(g/\omega)^2$  marca el borde inferior(superior) de la región de transición.

El resultado de este análisis se muestra en la figura 1.2(c). Otros criterios, como la variación de la energía total o las contribuciones parciales del estado fundamental, o el examen de la correlación sobre un mismo sitio  $\chi_{1,0} = \langle \phi_0 | C_1^\dagger C_1 (a_1^\dagger + a_1) | \phi_0 \rangle$  da el mismo resultado cualitativo. Las características mostradas en la figura 1.2(c) parecen ser válidas también para cadenas largas, como muestra por ejemplo Capone et al.[13] para  $N = 4$  sitios usando diagonalización exacta y Romero et al.[73] para  $N = 32$  sitios, aplicando un tratamiento variacional para obtener  $|\phi_0\rangle$ , más un criterio energético. Estos

<sup>9</sup>Para tiempos  $T$  del orden de  $10^4 V^{-1}$  para todos los casos examinados. Detalles del caso DNLS se encuentran en el capítulo 2 y referencias [43, 84].

Figura 1.1: Correlación  $\chi_{1,1}$  entre la densidad de probabilidad en un sitio del dímero y el desplazamiento ‘fonónico’ en el sitio vecino, para el estado fundamental  $|\phi_0\rangle$ .



últimos autores proponen la siguiente relación para describir la línea crítica:

$$(g/\omega)_c = 1 + \sqrt{V/\omega}$$

El acuerdo para el caso del dímero es bueno, como puede verse en la figura 1.2(c). Este acuerdo probablemente se debe a que la interacción aquí es de muy corto alcance, y puede ser una manifestación de un comportamiento más universal. Para un polarón tan localizado como el que aparece en nuestro sistema, sólo los primeros vecinos son importantes, lo cual sugiere que, con una adecuada normalización, la línea de *selftrapping* podría ser muy similar, al menos cualitativamente, para diferentes redes, incluso desordenadas, impuras o en mayores dimensiones (ver por ejemplo las referencias [72, 71, 12]). Este aspecto universal del *selftrapping* será estudiado con mayor detalle en posteriores capítulos, para el modelo DNLS, que también tiene interacción local y posee soluciones muy localizadas. También parece ser cierto para soluciones tipo *breather* en redes de osciladores anarmónicos[28, 51].

De acuerdo a Capone et al.[13], un criterio para determinar la formación de un polarón pequeño es la ocurrencia simultánea de

$$\left(\frac{g}{\omega}\right) > 1 \quad \text{y} \quad \left(\frac{g^2/\omega}{V}\right) > 1, \quad (1.4)$$



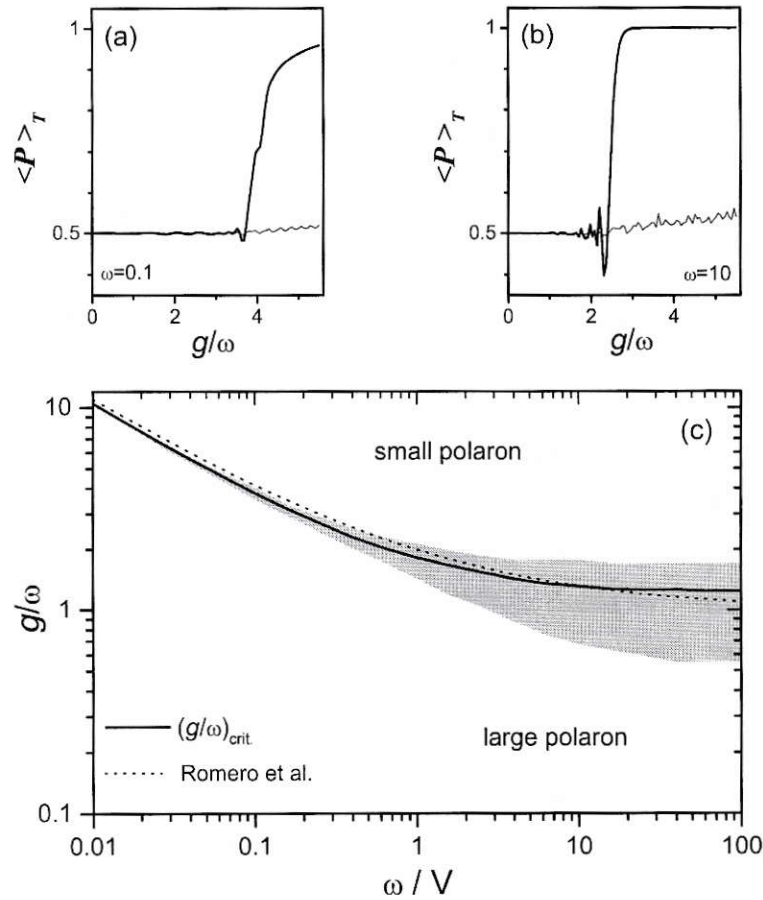


Figura 1.2: Dímero Cuántico Simétrico: en (a) y (b) mostramos gráficos representativos para la probabilidad promediada a tiempo finito  $\langle P \rangle_T$  en el régimen adiabático y antiadiabático, respectivamente ( $T = 500$ ,  $V \equiv 1$ ). La línea gruesa (delgada) corresponde a osciladores inicialmente *relajados* (*no-desplazados*). En (c) se muestra la curva crítica de autoatrapamiento y la región de transición (en gris) que separa comportamientos de grande y pequeño polarón. Esta curva y región fueron calculadas usando la función de correlación  $\chi_{1,1}$ . La línea punteada marca la transición en una cadena de 32 sitios, según Romero et al. [73].

es decir, debe haber un considerable desplazamiento de los osciladores<sup>10</sup> dado por  $g/\omega$ , correlacionado con una ganancia energética  $g^2/\omega$ , debida a la

<sup>10</sup>El número promedio de fonones dado por  $N_f \sim (g/\omega)^2$  debe ser suficientemente alto.

formación del polarón, mayor que la energía cinética ( $\sim V$  para el dímero) perdida por la localización del electrón. Sin embargo, estas dos condiciones no son independientes. Para  $\omega \gg V$  (antiadiabático) la primera condición es la determinante pues implica la otra, y en este caso, el parámetro  $g/\omega$  es adecuado para definir la formación del pequeño polarón o transición de *self-trapping*. En el caso opuesto  $\omega \ll V$  (adiabático), la segunda condición es la relevante y el parámetro  $g^2/\omega$  será el adecuado.

Resumiendo, es posible describir la transición de autoatrapamiento aún en un sistema muy pequeño de sólo dos sitios. Esto es debido a la fuerte localización que produce la interacción electrón-fonón del modelo de Holstein. El polarón pequeño obtenido al incrementar el acoplamiento se localiza esencialmente en un sitio. Gracias a esto basta un dímero para observar una transición de un polarón grande a uno pequeño. Además, esta fuerte localización contribuye a que nuestros resultados no difieran significativamente de los obtenidos en cadenas más grandes. Finalmente, remarquemos que el autoatrapamiento del electrón no es completo. Si esperamos un tiempo suficientemente largo, siempre veremos al electrón ‘visitando’ ambos sitios. Sin embargo, el tiempo de *hopping* se incrementa exponencialmente con  $(g/\omega)^2$ , por lo que para tiempos de observación relativamente cortos, efectivamente el electrón estará atrapado.

Veremos ahora como surgen notables diferencias respecto a estos resultados cuando consideramos asimetrías en un modelo de dos sitios.

### 1.2.2 Dímero Asimétrico

El dímero cuántico asimétrico, hamiltoniano (1.2), con osciladores de frecuencia  $\omega$  y con *hopping*  $V$  queda completamente descrito por dos parámetros adicionales<sup>11</sup>:

$$\begin{aligned} - \text{ la asimetría total} & \quad \Delta = \delta + (g_2^2 - g_1^2)/\omega \\ - \text{ y el acoplamiento efectivo} & \quad G = (g_1^2 + g_2^2)^{1/2} . \end{aligned}$$

Estudiaremos en esta sección las propiedades de *selftrapping* del dímero asi-

---

<sup>11</sup>Ver página 11.



métrico en función de  $\Delta$  y  $G$ . Nos interesa saber cuando es posible tener autoatrapamiento o formación de un polarón pequeño. Esperamos obtener alguna idea sobre lo que podría pasar en casos reales más generales, ya sea por tener átomos o moléculas diferentes o disposiciones que provoquen desorden en redes donde la interacción electrón-fonón sea relevante. La asimetría que incluimos es nuestra manera de introducir ‘desorden’ en el dímero.

Además de sugerir comportamientos generales para casos desordenados, nuestro pequeño sistema puede tener correspondencias directas con la realidad. Hay al menos un sistema que puede ser modelado con un dímero asimétrico como el nuestro. Corresponde al resultado de considerar sólo ciertos procesos que relacionan excitones, fonones y estados de transferencia de carga en cierta unidad básica del cristal molecular orgánico PTCDA (*perylene-tetracarboxylic acid dianhydride*)[32]. Pueden estudiarse aquí el espectro de excitaciones, absorción, electroabsorción y fluorescencia y compararse con datos experimentales. Nuestro enfoque sin embargo es más genérico aunque más limitado en sus resultados por centrarnos sólo en la autolocalización de un electrón.

El principal resultado obtenido es que para un electrón inicialmente localizado en el dímero asimétrico el efecto combinado de acoplamiento y asimetría puede tanto atrapar como deslocalizar al electrón. Para acoplamientos fuertes siempre tendremos autoatrapamiento a tiempo finito. Para valores enteros de  $\Delta/\omega$  podemos encontrar resonancias que permiten al electrón escapar del sitio inicial aunque en un tiempo grande, tiempo que crece típicamente de manera exponencial con  $(G/\omega)^2$  para grandes valores de  $G$ . Es notable también el hecho que un electrón atrapado en el sitio inicial, sólo debido a la asimetría existente, pueda ‘liberarse’ al incrementar el acoplamiento  $G$  desde cero. El electrón escapa ‘ayudado’ por los fonones. Daremos una explicación para los efectos producidos en condiciones ‘resonantes’ usando argumentos perturbativos.

Trabajamos de la siguiente forma: diagonalizamos numéricamente el hamiltoniano y calculamos la probabilidad electrónica en el sitio inicial. Nos centramos en el valor de la probabilidad promedio para tiempo finito  $\langle P \rangle_T$  y su límite para tiempo infinito en términos de  $\Delta$  y  $G$ , para un electrón inicialmente localizado sobre el sitio 1. Consideramos dos condiciones iniciales para

los osciladores: *relajados* y *no-desplazados*.

Mostramos en el siguiente apartado los resultados para la probabilidad promedio a tiempo infinito  $\langle P \rangle_\infty$  en función de  $\Delta$  y  $G$ . Discutiremos la aparición de canales de resonancia para valores enteros de  $\Delta/\omega$  y posteriormente mostraremos un análisis perturbativo para explicar estas resonancias. Mostramos finalmente la desaparición de los canales como resultado de considerar tiempo finito en los promedios.

### Probabilidad Promedio $\langle P \rangle_\infty$ : Resonancias

Los resultados para el cálculo de la probabilidad de encontrar al electrón en el sitio inicial promediada a tiempo infinito  $\langle P \rangle_\infty$  se muestran en la figura 1.3 para varios valores de la frecuencia  $\omega$ . Estos ‘diagramas de fase’ muestran la densidad de probabilidad en código de color. Permiten ver la formación de ‘canales’ donde la probabilidad es  $1/2$ , a medida que aumentamos el acoplamiento  $G$ . Se aprecia también como estos canales se consolidan al aumentar la frecuencia  $\omega$  de los osciladores. En la figura 1.4 mostramos el mismo resultado pero con mayor detalle para un caso adiabático  $\omega = 0.1$  y uno antiadiabático  $\omega = 10$ .

Un estudio comparativo de  $\langle P \rangle_\infty$  en términos de  $\Delta$  requiere considerar dos escalas. Una de ellas es el *hopping*  $V$ . Para valores pequeños de  $G/\omega$ , las variaciones en  $\langle P \rangle_\infty$  vienen determinadas por esta escala. La localización es del tipo asociado a impurezas lineales, sólo debido a la asimetría  $\Delta$ . La otra escala relevante es la frecuencia de los fonones  $\omega$ . Esta escala determina cambios en  $\langle P \rangle_\infty$ , como función de  $\Delta$ , para valores grandes del acoplamiento efectivo  $G$ . Cuando los fonones están fuertemente acoplados al electrón, esto es para  $G/\omega$  suficientemente grande, la excitación esta completamente atrapada en el sitio inicial, excepto por las situaciones resonantes para  $\Delta = n\omega$ , con  $n = 0, 1, 2, \dots$  para condiciones iniciales *relajadas* o  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  para osciladores *no-desplazados* inicialmente. En estos canales de resonancia es posible el *tunneling*, aunque con un *hopping* efectivo muy reducido, exponencialmente decreciente con  $(G/\omega)^2$ . Así, para tiempos  $T$  suficientemente grandes, digamos  $T \rightarrow \infty$ , la probabilidad promedio será  $\langle P \rangle_\infty = 1/2$ .



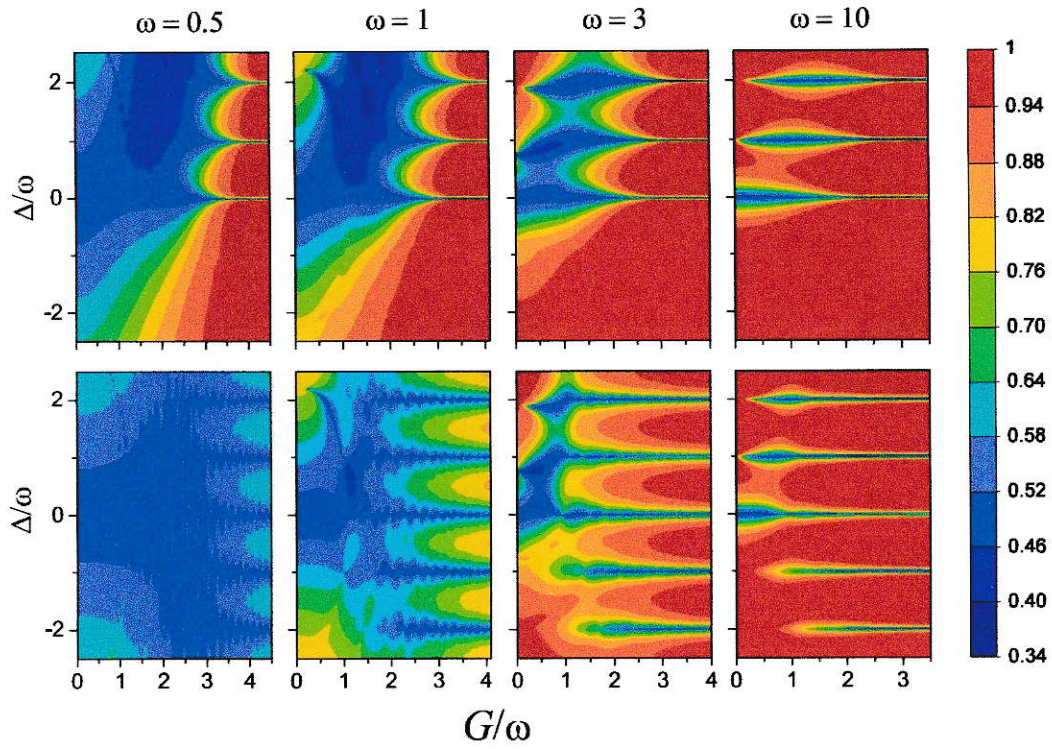


Figura 1.3: Dímero Cuántico Asimétrico I: Diagramas de fase para la densidad de probabilidad  $\langle P \rangle_\infty$  en asimetría-acoplamiento para varios valores de la frecuencia  $\omega$ . La fila superior(inferior) corresponde al caso de osciladores inicialmente *relajados*(*no-desplazados*). Usamos  $V = 1$ .

Fuera de los canales el *tunneling* es suprimido, el atrapamiento es completo y  $\langle P \rangle_\infty = 1$ . Los canales aparecen para todas las frecuencias  $\omega$  estudiadas y son muy delgados; típicamente su ancho ‘inicial’ es menos del 0.1% de la separación entre canales dada por  $\omega$  y se adelgazan rápidamente (exponencialmente) para acoplamientos más fuertes. Estas ‘resonancias’ se observan también en el caso de una impureza vibracional en anillos pequeños[57] o embebida en una cadena lineal virtualmente infinita (ver subsección 1.3.1).

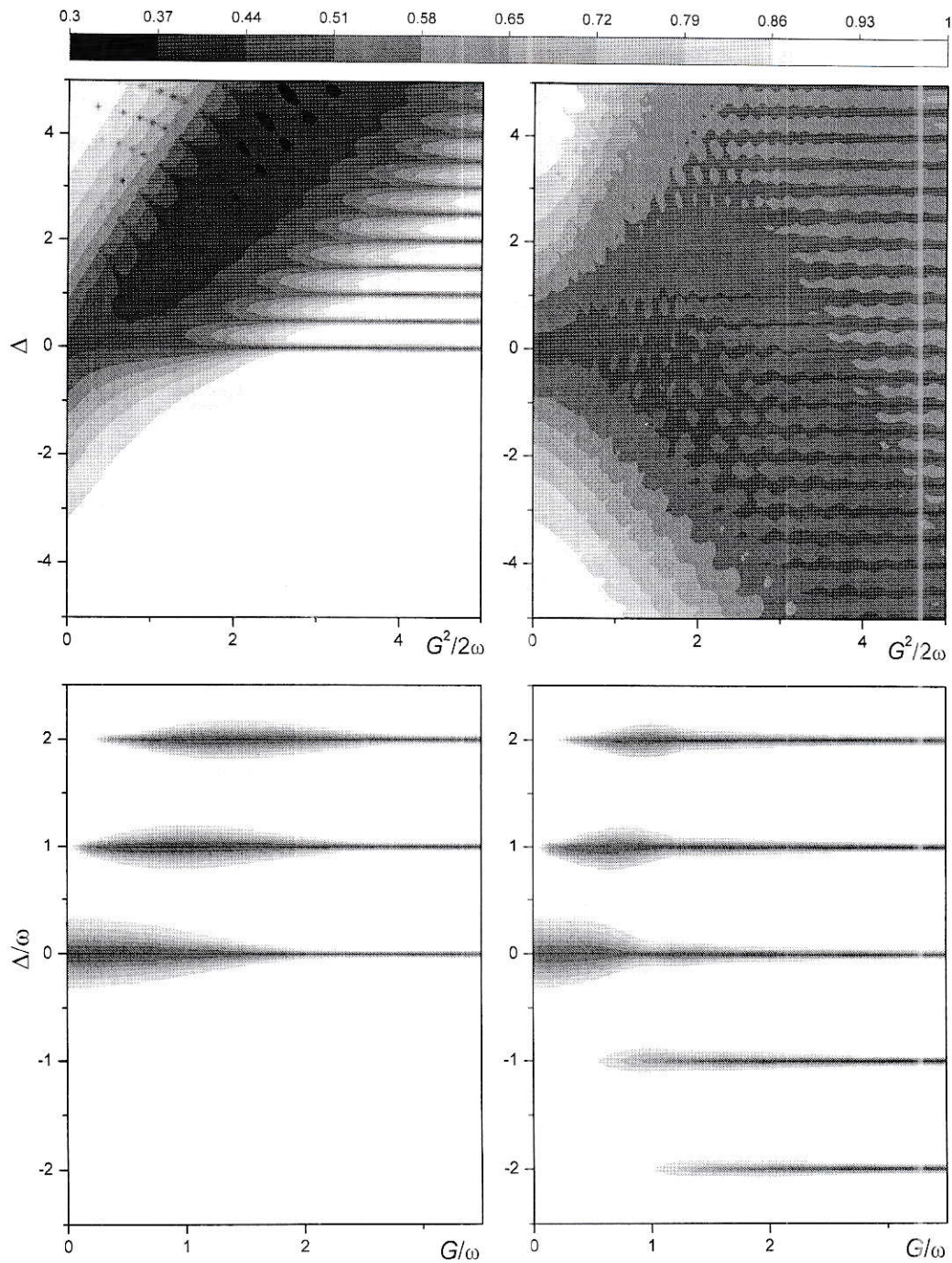


Figura 1.4: Dímero Cuántico Asimétrico II: Diagramas de fase para la densidad de probabilidad  $\langle P \rangle_\infty$  en asimetría-acoplamiento. **Fila Superior:** caso adiabático,  $\omega = 0.5$ . **Fila inferior:** caso antiadiabático,  $\omega = 10$ . La columna izquierda(derecha) corresponde a condiciones iniciales de los osciladores *relajados*(*no-desplazados*). Usamos  $V \equiv 1$ .



### Análisis Perturbativo de las Resonancias y Probabilidad Promedio a Tiempo Finito $\langle P \rangle_T$

Una explicación para estas resonancias se encuentra haciendo un cálculo perturbativo simple para frecuencia  $\omega$  finita, no muy pequeña, y acoplamiento fuerte (ver por ejemplo las referencias [3, 79]). La idea es resolver el hamiltoniano (1.2) para  $V = 0$  y luego ver como se modifican las autofunciones y autovalores al incluir un pequeño término de energía cinética. Mostraremos de esta manera que la condición  $\Delta = n\omega$  es resonante como en un sistema usual de dos niveles degenerados y acoplados. De hecho, el problema puede ser reducido a uno de dos niveles efectivos.

Algunos detalles: primero usaremos una transformación unitaria de Lang-Firsov o del pequeño polarón:

$$\tilde{H} = U H U^\dagger ,$$

con  $U = \exp(\alpha C_1^\dagger C_1 (a^\dagger - a))$  y un parámetro real  $\alpha$ . La idea es desplazar el oscilador en  $\alpha$ , a su nuevo ‘punto de equilibrio’ si el electrón está en el sitio 1. Esta transformación produce:

$$\begin{aligned} \tilde{a} &= U a U^\dagger = a - \alpha C_1^\dagger C_1 \\ \tilde{C}_1 &= U C_1 U^\dagger = C_1 X \\ \tilde{C}_2 &= U C_2 U^\dagger = C_2 \end{aligned}$$

donde  $X = \exp(-\alpha(a^\dagger - a))$ . Subsisten la relaciones de conmutación:  $[\tilde{a}, \tilde{c}_j] = 0 = [\tilde{a}, \tilde{c}_j^\dagger]$ ,  $[\tilde{c}_i, \tilde{c}_j]_+ = 0$  y  $[\tilde{c}_i, \tilde{c}_j^\dagger]_+ = \delta_{i,j}$ . Escogiendo  $\alpha = -G/\omega$ , el nuevo hamiltoniano queda expresado según

$$\tilde{H} = \Delta C_1^\dagger C_1 + \omega \tilde{a}^\dagger \tilde{a} - V(C_1^\dagger C_2 X^\dagger + h.c.) \quad (1.5)$$

El parámetro  $G/\omega$  corresponde al desplazamiento del oscilador relajado descrito por los nuevos fonones (con tilde);  $(G/\omega)^2$  está relacionado con el número de fonones ‘viejos’ que forman la nube polarónica alrededor del electrón. Consideremos ahora el último término de la expresión (1.5) como una pequeña

perturbación. Es decir, tomemos  $\tilde{H} = \tilde{H}_0 + W$  con un pequeño término  $W = -V(C_1^\dagger C_2 X^\dagger + h.c.)$ , que puede ser reescrito como

$$W = -V e^{-\alpha^2/2} \left( C_1^\dagger C_2 e^{\alpha \tilde{a}^\dagger} e^{-\alpha \tilde{a}} + h.c. \right)$$

Este término debe ser pequeño comparado con la frecuencia  $\omega$  para un correcto tratamiento perturbativo. Podemos usar como una estimación la condición  $\omega/V \gg e^{-\alpha^2/2}$ . Para una frecuencia dada  $\omega/V$ , necesitamos un acoplamiento  $G = |\alpha|\omega$  suficientemente grande para satisfacer esta condición.

Las autofunciones no perturbadas, es decir autofunciones de  $\tilde{H}_0$ , son fácilmente encontradas:  $\{|i, m\rangle\}$  donde  $i = 1, 2$  corresponde al electrón en el sitio 1 ó 2 y  $|m\rangle$  con  $m = 0, 1, 2, \dots$  corresponde a  $m$  fonones 'nuevos'<sup>12</sup>. Las autoenergías son  $\{\epsilon_{i,m}\}$ :

$$\epsilon_{i,m} = m\omega + \Delta \delta_{i,1}$$

Así,  $\Delta$  es la diferencia de energía entre un estado con  $m$  fonones y el electrón en el sitio 1 y el correspondiente estado con el electrón en el sitio 2. Pictóricamente, tenemos dos escaleras de niveles equiespaciados, una en cada sitio:

$$\begin{array}{ccc}
 & \vdots & \\
 |1, 2\rangle, \epsilon_{1,2} = \Delta + 2\omega & \text{—————} & \vdots \\
 & & \text{—————} \quad \epsilon_{2,2} = 2\omega, \quad |2, 2\rangle \\
 |1, 1\rangle, \epsilon_{1,1} = \Delta + \omega & \text{—————} & \\
 & & \text{—————} \quad \epsilon_{2,1} = \omega, \quad |2, 1\rangle \\
 |1, 0\rangle, \epsilon_{1,0} = \Delta & \text{—————} & \\
 & & \text{—————} \quad \epsilon_{2,0} = 0, \quad |2, 0\rangle
 \end{array}$$

En una situación resonante, para  $\Delta = (m_2 - m_1)\omega$ , los niveles de energía correspondientes a los estados  $|1, m_1\rangle$  y  $|2, m_2\rangle$  están igualados, uno frente

<sup>12</sup>Es decir,  $\tilde{a}^\dagger \tilde{a} |m\rangle = m |m\rangle$ . Estos son estados coherentes o relajados

al otro. Estos pares de estados degenerados forman subespacios dentro de los cuales debemos buscar nuevas autofunciones aproximadas. La perturbación  $W$  mezcla los estados en cada par removiendo la degenerancia. Los nuevos autovectores son completamente extendidos:

$$|\pm; m_1, m_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, m_1\rangle \pm |2, m_2\rangle)$$

con autoenergías

$$\epsilon_{\pm}(m_1, m_2) = \mp V e^{-\alpha^2/2} \beta(m_1, m_2) + m_2 \omega$$

y el factor  $\beta(m_1, m_2) = \langle 1, m_1 | e^{\alpha \hat{a}^\dagger} e^{-\alpha \hat{a}} | 2, m_2 \rangle$  dado por

$$\beta(m_1, m_2) = \sum_{n=0}^{m_2} \sum_{l=0}^{m_1} \frac{(-)^n \alpha^{n+l}}{n! l!} \times \sqrt{\frac{m_1! m_2!}{(m_1 - l)! (m_2 - n)!}} \quad (1.6)$$

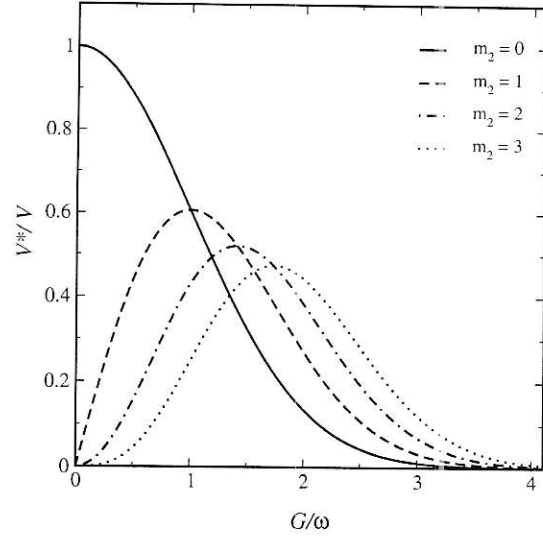
con la condición  $m_1 - l = m_2 - n$ . Así, en esta aproximación, la condición resonante produce estados tipo *bonding* y *antibonding* con un ‘semiancho de banda’ efectivo, correspondiente a  $|\epsilon_+ - \epsilon_-|$ , dado por la expresión

$$V^* = V e^{-\alpha^2/2} \beta .$$

Mostraremos ahora que esta simple descripción es suficiente y adecuada para dar cuenta de muchas de las principales características de los casos previamente considerados.

OSCILADOR INICIALMENTE RELAJADO. Primero, la condición inicial de oscilador *relajado* corresponde ahora a un estado con  $m_1 = 0$  y localizado en el sitio 1, esto es  $|1, 0\rangle$ . Para  $\Delta < 0$  no existe un autoestado  $|2, m_2\rangle$  con el cual resonar, y por lo tanto, el electrón es fácilmente atrapado en el sitio inicial. En otras palabras, el electrón tendría que subir o ‘escalar’ en energía para escapar de su estado localizado. Mientras mayor sea  $|\Delta|$ , más atrapado estará el electrón. Por otro lado, para  $\Delta = m_2 \omega \geq 0$ , el estado inicial resuena

Figura 1.5: *Hopping* efectivo reducido  $V^*$  para oscilador inicialmente relajado, calculado usando la expresión (1.7). Se muestra para el canal central simétrico  $m_2 = 0$  y canales asimétricos  $\Delta = m_2\omega$  hasta  $m_2 = 3$ .



con  $|2, m_2\rangle$  y ahora habrá un *hopping* del electrón entre ambos sitios. El tiempo característico de *hopping* será  $\tau \sim 1/V^*$ , con un semiancho de banda efectivo (reducido)  $V^*$  dado por (ver figura 1.5):

$$V^* = V \frac{(-\alpha)^{m_2}}{\sqrt{m_2!}} e^{-\alpha^2/2} \quad (1.7)$$

Esta expresión muestra el típico angostamiento de banda de la teoría del pequeño polarón para  $m_2 = 0$ , el caso simétrico con  $\Delta = 0$ , y muestra además características interesantes para los canales asimétricos. Por ejemplo, para  $m_2 > 0$  el *hopping*  $V^*$  es nulo para  $G = 0$  y alcanza un valor máximo suficiente para producir una región de fácil deslocalización para el electrón. Este máximo está ubicado en  $(G/\omega)^2 = m_2 = \Delta/\omega$  y la región de deslocalización puede ser fácilmente vista en las figuras 1.4 y 1.6 en torno a este valor. Para acoplamientos  $G$  mayores que este valor, el *hopping* efectivo es de nuevo exponencialmente reducido, como en el caso simétrico, formando los canales bien definidos en los gráficos de densidad.

PROBABILIDAD PROMEDIO A TIEMPO FINITO  $\langle P \rangle_T$ . Para tiempos  $T$  finitos, no muy largos, estos canales consolidados en los gráficos de densidad desaparecen, es decir el electrón no tiene tiempo suficiente para saltar al sitio 2 y así, para este tiempo observacional  $T$ , está atrapado. La región de fácil



*hopping*, previa a la formación de los canales, permanece como muestra la figura 1.6. En el caso adiabático, esta región distorsiona substancialmente la zona vecina, creando un valle o depresión de baja probabilidad de autoatrapamiento electrónico. Notemos sin embargo que nuestro análisis perturbativo sólo es válido para un muy reducido *hopping*  $V^*$ , debido a que en este caso la frecuencia fonónica es pequeña. Solamente la región de canales consolidados y la inmediatamente anterior es descrita apropiadamente por un sistema efectivo de dos niveles, como en el caso antiadiabático. Sin embargo, la línea  $(G/\omega)^2 = \Delta/\omega$  puede interpretarse desde otro punto de vista, tomando en consideración que un caso especial viene dado por  $g_1 = 0$ ,  $g_2 = G$  y  $\delta = 0$ , correspondiente a una situación donde sólo hay un oscilador en el sitio 2. El máximo en el *hopping* efectivo  $V^*$  puede ser visto como una situación donde el oscilador del sitio 2 ayuda al electrón a escapar del sitio 1, y más aún, para casos adiabáticos, este oscilador puede incluso atraparlo en el sitio 2, como sugieren los pozos de baja probabilidad,  $\langle P \rangle < 1/2$ , que pueden verse en las figuras 1.4 y 1.6.

OSCILADOR INICIALMENTE NO-DESPLAZADO. Podemos obtener también explicaciones para los otros casos estudiados a partir de este simple análisis perturbativo, en particular para el caso *no-desplazado* inicialmente. El oscilador original *no-desplazado* inicialmente corresponde a un estado coherente (desplazado) de nuevos fonones  $|m\rangle$ , es decir,  $|0\rangle_{\text{old}} = U^\dagger |0\rangle_{\text{new}}$ :

$$|0\rangle_{\text{old}} = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^m}{\sqrt{m!}} |m\rangle \quad (1.8)$$

Ahora, para ambos signos de  $\Delta$ , podemos obtener canales en la condición resonante si tenemos un acoplamiento  $G$  suficientemente grande. Para  $\Delta \geq 0$  es fácil ver que los canales aparecen debido a que múltiples (de hecho, infinitos) pares de autoestados de  $\tilde{H}_0$  están resonando, y por ello el estado inicial envuelve múltiples estados extendidos, los perturbados, que permiten *hopping* con muchas frecuencias distintas, relacionadas a los ‘semianchos de banda’ reducidos  $V^*(m_1, m_2)$ . Las frecuencias dominantes corresponderán a estados cerca del máximo de la distribución de probabilidad de Poisson asociadas a la

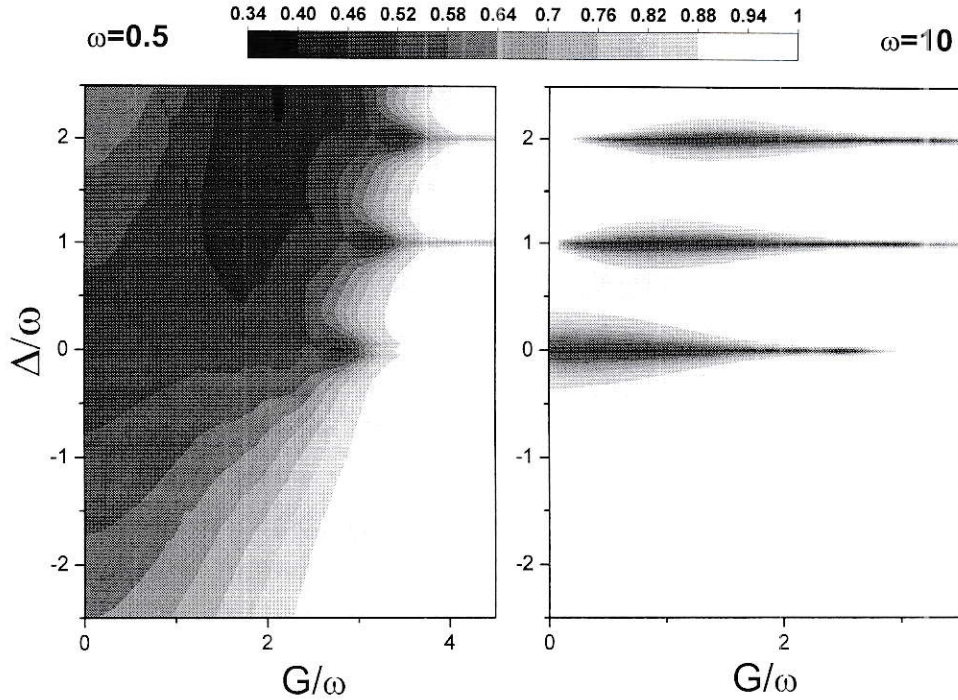


Figura 1.6: Probabilidad promedio para tiempo finito  $\langle P \rangle_T$ , en casos adiabático(izquierda) y antiadiabático(derecha) y oscilador inicialmente *relajado* ( $T = 50$ ,  $V \equiv 1$ ).

condición inicial (1.8). Esta distribución tiene un máximo para  $m_1$  igual a la parte entera (redondeada) de  $(G/\omega)^2$ . El estado más probable  $|1, m_1\rangle$  resonará con el estado  $|2, m_2\rangle$  para la asimetría  $\Delta = (m_2 - m_1)\omega > 0$  con una frecuencia asociada proporcional a  $V^* = Ve^{-\alpha^2/2}\beta(m_1, m_2)$ , donde  $\beta$  esta dado por la ecuación (1.6). La probabilidad promedio será  $\langle P \rangle_\infty = 1/2$ . Para  $\Delta < 0$ , necesitamos además que el máximo en la distribución de probabilidad alcance el primer nivel  $|2, 0\rangle$ , es decir, necesitamos que por lo menos  $G^2/\omega \geq |\Delta|$  para la formación del canal (o del pequeño polarón). Esta condición determina la apertura angular formada por los inicios de los canales en la figura 1.4.

ANCHO DE LOS CANALES. El ancho de los canales de resonancia también puede ser estimado tomando en cuenta que el problema se puede manejar como

uno de dos niveles efectivos para  $\omega \gg V^*$  (condición que define más precisamente el rango de validez del tratamiento perturbativo usado previamente). El ancho resulta ser proporcional al *hopping* efectivo  $V^*$ , y por lo tanto, decrece exponencialmente con  $(G/\omega)^2$  para grandes valores del acoplamiento, donde los canales están claramente definidos. En torno al máximo de  $V^*$  una región ancha aparecerá, la región de fácil deslocalización mencionada previamente. La forma de los canales seguirá la de las curvas mostradas en figura 1.5 (compare con las figuras 1.4 y 1.6).

En resumen, esta simple descripción parece muy satisfactoria para casos antiadiabáticos,  $\omega/V \gtrsim 10$ , pero también describe apropiadamente la región donde aparecen canales completamente consolidados para casos adiabáticos. Esta región de fuerte acoplamiento, donde la condición  $V^* \ll \omega$  es satisfecha, representa la región de *selftrapping* o del pequeño polarón para el problema asimétrico.

Notable es el hecho que podamos suprimir todo *tunneling* del pequeño polarón en las situaciones resonantes al introducir una pequeña asimetría, obteniendo un electrón realmente atrapado. También es interesante la delocalización ‘asistida por fonones’ en casos asimétricos, donde incrementar  $G$  desde cero mejora el *hopping*.

Algunas comparaciones de los resultados de esta sección con el caso DNLS serán realizadas en el capítulo 2, sección 2.3.4.

### 1.2.3 Dímero Nolineal

Consideraremos en esta sección una extensión al modelo de Holstein que consiste en tratar los osciladores como anarmónicos, manteniendo la interacción local y lineal en el desplazamiento del oscilador. La idea es ver el efecto de la pérdida del equiespaciado de niveles de energía, que se refleja en los canales de resonancia a intervalos regulares y en efectos cooperativos que ayudan al *hopping* en casos asimétricos. Nos restringiremos al estudio de los efectos en el *selftrapping* para el caso simétrico ( $\delta = 0$  y  $g_1 = g_2 = g$ ), motivados por el artículo de Roncaglia y Tsironis[74]. Estos autores muestran que



aparece una notable reducción en el *hopping* entre vecinos, respecto al caso armónico, al introducir una pequeña anarmonicidad. Esto ocurre para un electrón inicialmente localizado en uno de los sitios y con un alto número de fonones presentes en ese sitio<sup>13</sup>. Hemos extendido su estudio considerando otras condiciones iniciales, específicamente osciladores relajados ante la presencia del electrón. Encontramos en este caso que la formación de un estado tipo polarón pequeño acontece para valores de acoplamiento mayores que en el caso armónico. Es decir, en este caso la anarmonicidad no ayuda al confinamiento del electrón, por el contrario, le da más movilidad.

El modelo es el usado anteriormente, ecuación (1.1), pero con un hamiltoniano para cada oscilador dado por:

$$(H_f)_i = \omega a_i^\dagger a_i + \eta (a_i^\dagger a_i)^2 \quad ; \quad \eta > 0 \quad (1.9)$$

Esto corresponde a un potencial más ‘duro’ que el armónico, es decir, simula un resorte (oscilador) con una ‘constante’ de restitución que aumenta con el estiramiento o compresión del oscilador.

Este hamiltoniano es invariante ante el intercambio:

$$\tilde{S}|1\rangle|n\rangle_1|m\rangle_2 = |2\rangle|m\rangle_1|n\rangle_2 \quad , \quad \tilde{S}|2\rangle|n\rangle_1|m\rangle_2 = |1\rangle|m\rangle_1|n\rangle_2$$

donde  $|1\rangle = C_1^\dagger|0\rangle$ ,  $|2\rangle = C_2^\dagger|0\rangle$  y  $|n\rangle_i = \frac{(a_i^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$ .

Esta simetría permite simplificar el problema. El operador  $\tilde{S}$  es unitario idempotente,  $\tilde{S} = \tilde{S}^{-1}$  o equivalentemente  $\tilde{S}^2 = 1$ . Por lo tanto,  $\tilde{S}$  sólo acepta autovectores de paridad positiva o negativa. La invarianza del hamiltoniano bajo esta transformación permite separarlo en dos bloques, correspondientes a los subespacios simétrico y antisimétrico bajo  $\tilde{S}$  (ver más detalles en referencia [74]). Sin embargo, en este caso es imposible desacoplar un campo fonónico, lo cual hace el tratamiento numérico mucho más lento y complejo que para un dímero con osciladores armónicos.

Seguiremos el procedimiento descrito en la sección 1.2.1 para determinar la

<sup>13</sup>El estado fonónico inicial es un autoestado de (1.9), es decir un estado de número  $|n\rangle$  ( $a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle$ ) con un valor de  $n$  grande. Esto para el oscilador del sitio inicialmente ocupado por el electrón. El oscilador del otro sitio tiene  $n = 0$  fonones.

línea de *selftrapping* o formación del pequeño polarón para este caso. Determinaremos el estado fundamental usando un procedimiento numérico iterativo tipo Lanczos[64, 18] y con él calcularemos las correlaciones  $\chi_{1,1}$ . La figura 1.7(a) muestra algunas de estas correlaciones para una frecuencia  $\omega = 1$ . La forma de esta función es similar para casos adiabáticos y antiadiabáticos. El máximo en la derivada respecto a  $g/\omega$  nos servirá para fijar el punto ‘crítico’ para el *selftrapping*. La figura 1.7(b) muestra los resultados para esta línea ‘crítica’. Vemos que en casos anarmónicos es necesario un acoplamiento electrón-fonón mayor para la formación del pequeño polarón que en el caso armónico ( $\eta = 0$ ).

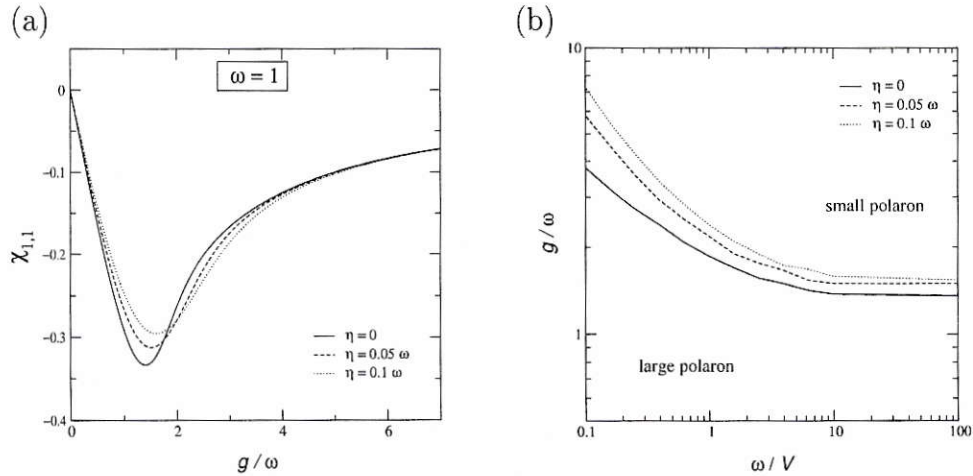


Figura 1.7: (a) Correlación  $\chi_{1,1}$  para  $\omega = 1$  y (b) línea de *selftrapping* para el dímero de Holstein con osciladores anarmónicos.  $V = 1$ .

De los resultados de la sección 1.2.1 esperamos que esto sea especialmente relevante para situaciones dinámicas donde los osciladores estén inicialmente relajados. Para determinarlo integramos numéricamente las ecuaciones de movimiento derivadas del hamiltoniano (1.1) con la modificación (1.9). Usamos condiciones iniciales similares a las de la sección 1.2.1, es decir el electrón localizado en un sitio (sitio 1) y el oscilador de ese mismo sitio en un estado *no-desplazado* o *relajado* ante su presencia. Encontramos que para osciladores *no-desplazados* inicialmente, esto es sin fonones presentes, la anarmonicidad no modifica notablemente las características vinculadas al *selftrapping* del elec-



trón. Se requiere entonces una alta excitación elástica para que el *tunneling* sea fuertemente reducido, como el caso discutido por Roncaglia y Tsironis en la referencia [74]. Por otra parte, para osciladores inicialmente *relajados*<sup>14</sup> la anarmonicidad coopera notablemente en la delocalización del electrón. En condiciones de acoplamiento débil (polarón grande), el electrón sigue oscilando entre ambos sitios, aunque con un leve incremento de la frecuencia, mientras que en condiciones donde hay *selftrapping* (polarón pequeño), la anarmonicidad puede sacar rápidamente al electrón de su estado inicial autoatrapado, como puede observarse en las figuras 1.8(a) y (b). Mostramos en la figura 1.8(c) y (d) la diferencia de probabilidad promediada a tiempos largos, donde se ve claramente este ‘efecto retardador’ en la formación del pequeño polarón al aumentar el acoplamiento  $g$ , efecto causado por la anarmonicidad.

Estos resultados ciertamente podrían depender del tipo de potencial anarmónico usado, pero a la luz de investigaciones semejantes[66] utilizando un potencial anarmónico variable<sup>15</sup>, aparecen como características genéricas y por lo tanto de mayor valor conceptual. Hay sólo leves diferencias en cuanto a las propiedades de *selftrapping* para acoplamiento fuerte, pero el potencial armónico podría ser mejor para sostener estados polarónicos localizados en ciertos regímenes<sup>16</sup>, al menos en sistemas pequeños. También se observan estas características en el modelo de Holstein semiclásico con osciladores regidos por un potencial anarmónico ‘duro’[88]. En este caso semiclásico se observa una reducción de la masa efectiva del polarón y una mayor movilidad respecto al caso armónico en 1D, 2D y 3D. Creo sin embargo que el caso de potenciales elásticos ‘blandos’ podría dar resultados distintos. Estos potenciales ‘blandos’ consideran términos anármonicos que reducen el crecimiento cuadrático en el desplazamiento del oscilador y representan mejor casos reales con potenciales moleculares involucrados. Requieren ser estudiados más detenidamente.

<sup>14</sup>El estado del oscilador del sitio 1 (donde está el electrón) corresponde al estado fundamental de un oscilador no lineal desplazado. Determinamos este estado usando el método de Lanczos[64, 18] sobre el hamiltoniano  $H_f = \omega a^\dagger a + \eta(a^\dagger a)^2 + g(a^\dagger + a)$ . El oscilador del sitio 2 no tiene fonones presentes.

<sup>15</sup>Pöschl-Teller simétrico, que tiene como casos límites un potencial armónico y el de un pozo de paredes impenetrables. La interacción electrón-fonón es en general no lineal.

<sup>16</sup>Una insinuante discusión se encuentra en la referencia [42].

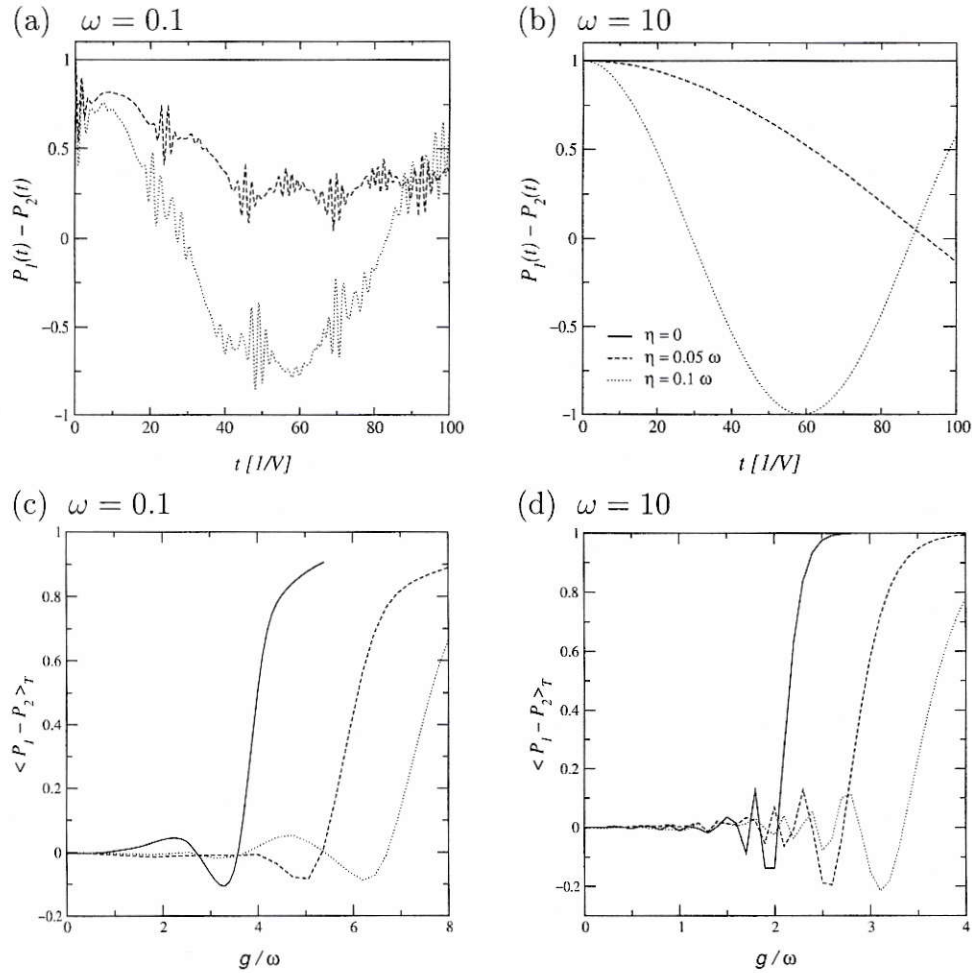


Figura 1.8: Diferencia de probabilidad  $P_1(t) - P_2(t)$  para osciladores inicialmente relajados con (a)  $\omega = 0.1$ ,  $g = 0.6$  y (b)  $\omega = 10$ ,  $g = 30$ . En (c) y (d) se muestra el promedio de esta cantidad en función del acoplamiento  $g/\omega$  para  $\omega = 0.1$  y  $\omega = 10$  respectivamente. El valor de  $\eta$  para cada curva corresponde a los mostrados en (b). Usamos  $T = 100$ ,  $V = 1$ .

El hecho que los potenciales anármonicos estudiados muestren una menor capacidad para sostener polarones pequeños es un resultado intrigante, teniendo en consideración que en sistemas clásicos de osciladores acoplados es posible tener soluciones localizadas, los llamados *breathers discretos* o modos intrínsecos localizados, solamente si estos osciladores son anarmónicos (ver referencias [49, 7, 28, 52]). Más aún, en ciertos casos es posible ver en nuestro

sistema, notablemente para  $\eta = 0$ , una dinámica electrónica semejante a la mostrada por soluciones llamadas ‘*polaro-breathers*’ en el modelo de Holstein semiclásico[41] para cadenas. Sin embargo, se requiere estudiar con mayor detalle la dinámica de los osciladores en el caso cuántico y el caso especial del dímero semiclásico para hacer una mejor comparación e interpretación de estos posibles ‘*polaro-breathers* cuánticos’.

Esta extensión del modelo de Holstein pone en foco la pregunta hecha en el artículo de Kenkre[42]: ¿Qué le deben los polarones a su origen armónico? y deja incertidumbre respecto a lo que sucederá al considerar otras extensiones al modelo lineal, como una interacción electrón-fonón de otro carácter (no lineal). En el problema cuántico, las respuestas son difíciles, pero existen algunos intentos de estudio[66]. También hay aportes en sistemas semiclásicos como DNLS[4, 89].

### 1.3 Cadenas con Impurezas tipo Holstein.

Estudiaremos en esta sección algunas propiedades de *selftrapping* de cadenas *tight-binding* que contienen impurezas vibracionales interactuando con un electrón como en el modelo de Holstein. Trataremos todo el problema cuánticamente y nos centraremos en la evolución temporal del electrón, inicialmente localizado sobre un sitio ( $n = 0$ ) de la cadena. En general, los osciladores están inicialmente *no-desplazados*, salvo el ubicado sobre el sitio  $n = 0$ , si existe. Este último está inicialmente *relajado* según la presencia del electrón. Integramos numéricamente<sup>17</sup> las ecuaciones de movimiento y observamos la evolución de la parte electrónica de la función de onda. Usamos un espacio de Hilbert autoexpansivo, esto es, la cadena se expande cuando la probabilidad llega a los bordes y el número de fonones usados aumenta o disminuye cuando se requiere. Medimos la probabilidad de encontrar el electrón sobre cada sitio  $P_n(t)$ , el desplazamiento cuadrático medio  $\langle n^2 \rangle = \sum n^2 P_n$  y la razón de participación  $R = \sum 1/P_n^2$ , para cuantificar la localización. Mostraremos principalmente  $P_n(t)$ , pues permite visualizar claramente los

<sup>17</sup>Usamos un algoritmo sencillo del tipo predictor-corrector, monitoreando la conservación de la norma.



fenómenos que nos interesan.

Antes de proseguir, es útil remarcar algunas conclusiones que surgen de un análisis perturbativo semejante al realizado para el dímero<sup>18</sup>. Usamos  $\omega_i$  para la frecuencia del oscilador y  $g_i$  para la magnitud de la interacción electrón-fonón en el sitio  $i$ . Se incluye una energía de sitio  $\delta_i$ , aunque generalmente consideraremos cadenas ‘cristalinas’ con  $\delta_i = 0$ . Nuestro hamiltoniano es de la forma:

$$H = -V \sum_{\langle i,j \rangle} C_i^\dagger C_j + \sum_i \left( \omega_i a_i^\dagger a_i + g_i C_i^\dagger C_i (a_i + a_i^\dagger) + \delta_i C_i^\dagger C_i \right)$$

donde la sumatoria del primer término es sólo para primeros vecinos y el segundo término es la contribución de las impurezas. La transformación canónica tipo Lang-Firsov:  $U = \prod_i U_i$ , con

$$U_i = \exp \left( \alpha_i C_i^\dagger C_i (a_i^\dagger - a_i) \right)$$

produce

$$\begin{aligned} \tilde{a}_i &= U_i a_i U_i^\dagger = a_i - \alpha_i C_i^\dagger C_i \\ \tilde{C}_i &= U_i C_i U_i^\dagger = C_i X_i \end{aligned}$$

donde  $X_i = \exp(-\alpha_i (a_i^\dagger - a_i))$ . Escogiendo  $\alpha_i = -g_i/\omega_i$ , obtenemos un hamiltoniano transformado

$$\tilde{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} C_i^\dagger C_j + \sum_i \left( \omega_i \tilde{a}^\dagger \tilde{a} + \Delta_i C_i^\dagger C_i \right)$$

con una nueva energía de sitio  $\Delta_i = (\delta_i - g_i^2/\omega_i)$  y un *hopping* modificado fonón-dependiente  $V_{ij} = V X_i X_j$ , que carga ahora con toda la complejidad del problema. Tal como fue hecho para el dímero, podemos considerar el término de energía cinética como una pequeña perturbación si se satisface la condición  $V_{ij}^* \ll \omega_i, \omega_j$ , para un *hopping* efectivo que depende de los estados no perturbados que están siendo considerados. Ahora esta condición puede satisfacerse en unos pocos sitios o en todo el sistema. Tendremos, por lo tanto, posibles

<sup>18</sup>Ver subsección 1.2.2 en la página 23 y siguientes.



situaciones de resonancia ‘locales’, por ejemplo en un *cluster* o transferencia entre dos impurezas, o también ‘globales’. Todo depende de los parámetros  $\omega_i$  y  $\Delta_i$ . Puede usarse la versión pictórica del sistema, con múltiples escaleras de niveles energéticos enfrentados, pero sólo será útil en unos pocos casos simples, por ejemplo para impurezas relativamente aisladas. En general, tendremos una reducción efectiva del *hopping* y múltiples instancias para tener resonancias, pero el efecto total será difícil de cuantificar.

Un límite interesante corresponde a  $g_i/\omega_i \rightarrow 0$ , conservando finita la magnitud  $g_i^2/\omega_i$ . Puede conseguirse fácilmente tomando el límite antiadiabático  $\omega_i \rightarrow \infty$ . Esta situación convierte la impureza en lineal, pues  $X_i \rightarrow 1$ . La energía de sitio de esta impureza será  $\Delta_i = \delta_i - g_i^2/\omega_i$ . En este límite, una cadena ‘cristalina’ con  $\delta_i = 0$  podría convertirse en desordenada tipo Anderson[5, 48] o viceversa, si se compensa un desorden inicial  $\delta_i$  con  $g_i^2/\omega_i$  de manera que  $\Delta_i = 0$ .

Ciertamente existen muchas situaciones muy interesantes para estudiar, que involucran o no desorden. Por razones de tiempo y simplicidad, exploraremos sólo cadenas ‘cristalinas’ ( $\delta_i = 0$ ) con 1, 2 o 5 impurezas vibracionales. Esto es suficiente para obtener un ‘sabor’ del comportamiento del sistema y vislumbrar posibles extensiones y casos promisorios.

### 1.3.1 Cadenas con una impureza

Consideremos primero el caso de una cadena con sólo una impureza vibracional sobre la cual el electrón está inicialmente localizado. Este caso ha sido estudiado en sistemas pequeños[57] con la misma intención que la nuestra. Las características generales relacionadas con el *selftrapping* no son muy distintas respecto al caso del dímero o un modelo semiclásico como DNLS, es decir, fuertes acoplamientos electrón-fonón atrapan al electrón en el sitio inicial. Para acoplamiento débil, el electrón escapa balísticamente, con un desplazamiento cuadrático medio  $\langle n^2 \rangle \sim t^2$ . En casos intermedios hay una porción atrapada y el resto escapa balísticamente aunque con menor ‘velocidad’  $\sqrt{\langle n^2 \rangle}/t$ . Sin embargo, el detalle cuantitativo de esta transición entre escape y autoatrapamiento en función del acoplamiento puede ser notablemente distinta. Nos

concentraremos en el promedio a tiempos largos de la probabilidad de encontrar el electrón en el sitio inicial  $\langle P_o \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T P_o(t) dt$ .

OSCILADOR INICIALMENTE RELAJADO. Para el oscilador inicialmente *relajado*, los resultados se muestran en la figura 1.9(a). Se pueden apreciar las diferencias con el modelo DNLS, correspondiente a la ecuación (2.1) con no-linealidad  $\chi = g^2/\omega$  sólo para el sitio  $n = 0$ . DNLS supuestamente podría describir el caso antiadiabático  $\omega \rightarrow \infty$  pero aquí muestra una transición muy abrupta. Se ve también como este caso antiadiabático tiende al resultado obtenido para una impureza lineal, con energía de sitio  $g^2/\omega$ , como lo indica el tratamiento perturbativo hecho anteriormente<sup>19</sup>. Por lo tanto, en este sentido nunca podremos describir adecuadamente el problema cuántico con un modelo DNLS usual.

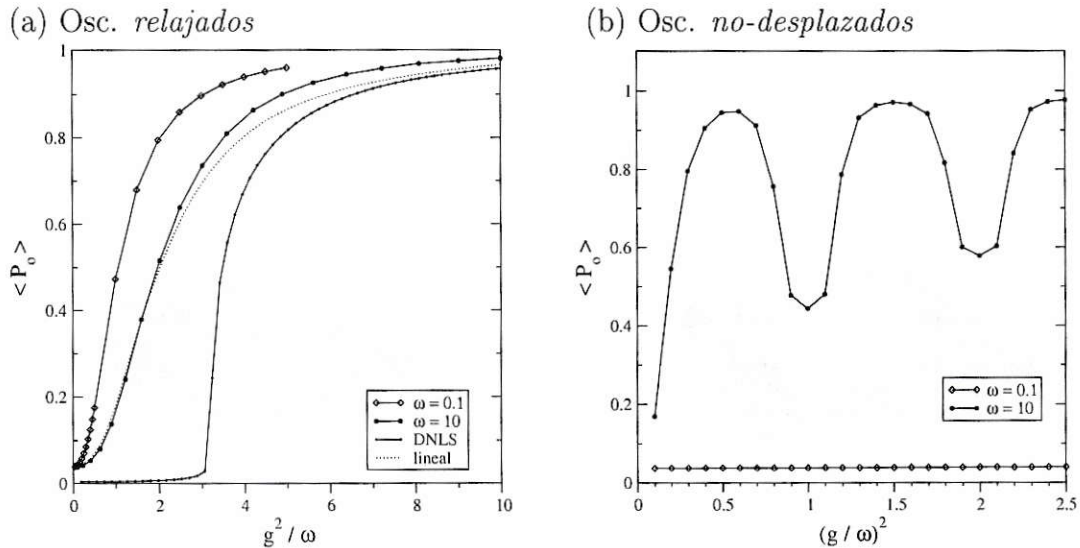


Figura 1.9: Probabilidad promedio  $\langle P_o \rangle$  para una cadena con una impureza vibracional cuántica. Inicialmente el electrón está sobre la impureza y los osciladores (a) *relajados* o (b) *no-desplazados*. Promediamos desde  $t = 1$  hasta  $t = T$  con  $T = 10$  (caso cuántico y lineal) y  $T = 100$  (DNLS). En (b) usamos  $(g/\omega)^2$  en la escala horizontal para observar las posibles ‘resonancias’ en valores enteros de esta escala, sin depender de la frecuencia  $\omega$  usada.

<sup>19</sup>Ver también referencia [57].

OSCILADOR INICIALMENTE NO-DESPLAZADO. En la figura 1.9(b) se muestran los resultados para  $\langle P_0 \rangle$  para el caso de oscilador *no-desplazado* inicialmente, es decir, con cero fonones presentes. Un oscilador *adiabático*,  $\omega = 0.1$ , no logra atrapar al electrón sino hasta muy altos valores del acoplamiento<sup>20</sup>, muy por encima del rango mostrado en la figura. No alcanza a reaccionar ante la presencia del electrón; es ‘lento’, como esperaríamos de un oscilador clásico de baja frecuencia. Para un oscilador *antiadiabático*,  $\omega = 10$ , vemos un rápido aumento de la porción atrapada del electrón al incrementar el acoplamiento, así como las típicas resonancias a intervalos enteros de  $(g^2/\omega)/\omega$ , donde la probabilidad promedio  $\langle P_0 \rangle$  disminuye notablemente. Tal como en el caso del dímero, la explicación se obtiene fácilmente del análisis perturbativo. La representación pictórica es útil: ahora tenemos una escalera de niveles en cada sitio, con la correspondiente al sitio  $n = 0$  desplazada en  $-g^2/\omega$ . La condición resonante  $g^2/\omega = \ell\omega$ , con  $\ell \in \mathbb{Z}$ , enfrenta los niveles y facilita el *hopping*<sup>21</sup>.

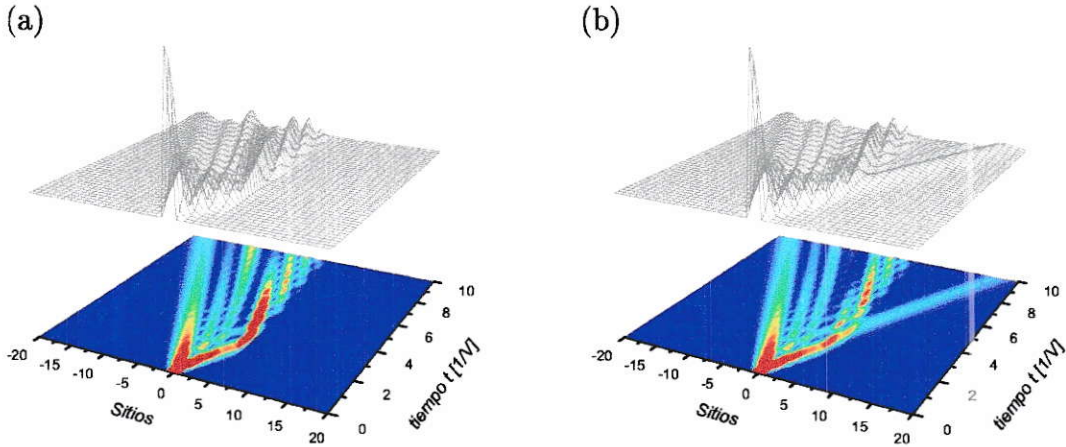


Figura 1.10: Probabilidad  $P_n(t)$  para una cadena con una impureza vibracional cuántica de frecuencia  $\omega = 10$  en el sitio  $n = 5$ . Inicialmente el electrón está en  $n = 0$ . El acoplamiento usado es (a)  $g = 7$  y (b)  $g = 10$  (caso resonante).

<sup>20</sup>La probabilidad promedio  $\langle P_0 \rangle \approx 0.4$  para  $g/\omega \approx 50$ , lo cual requiere del orden de 200 fonones para ser eficazmente descrito.

<sup>21</sup>La condición inicial de cero fonones ‘desnudos’ corresponde a un estado coherente de fonones ‘transformados’, ocupando múltiples niveles de la escalera que está en  $n = 0$ , según una distribución de Poisson, expresión (1.8)



Un caso donde el electrón no está inicialmente sobre la impureza se muestran en la figura 1.10. En general, para este tipo de situaciones podemos resumir los resultados de la siguiente forma:

- i. Casos antiadiabáticos. La impureza distorsiona fuertemente la función de onda, actúa como una barrera que refleja una parte considerable del electrón, más mientras mayor sea el acoplamiento, excepto por las situaciones resonantes. Tal como esperabamos, según el análisis perturbativo hecho anteriormente, actúa como una impureza lineal, pero tendremos resonancias cada vez que  $|\Delta| = g^2/\omega$  sea un múltiplo entero de  $\omega$ . En la figura 1.10(a) vemos esta reflexión de la onda electrónica al aumentar  $g$ , pero al alcanzar una situación resonante, parte considerable del electrón es transmitido a través de la impureza, como se aprecia en la figura 1.10(b).
- ii. Casos adiabáticos. Sólo hay una leve alteración en la expansión de la función de onda electrónica en función del tiempo, con una ‘reflexión de barrera’ casi nula, es decir, la impureza prácticamente no perturba a la onda electrónica que está siendo ‘radiada’ desde  $n = 0$ .

### 1.3.2 Cadenas con dos y más impurezas.

Al considerar más impurezas las posibles combinaciones, así como el tiempo de cálculo, se incrementan muchísimo, por lo cual sólo exploramos algunos ejemplos que aparecen interesantes *a priori* usando 2 y 5 impurezas. Aquí usaremos un oscilador *relajado* si está en  $n = 0$  y *no-desplazado* cuando aparece en cualquier otro sitio. El electrón siempre comienza localizado en  $n = 0$ .

**DOS IMPUREZAS IDÉNTICAS.** Para una cadena con dos impurezas iguales estudiamos que sucede cuando están juntas, formando un dímero, o separadas con un electrón inicialmente entre ellas o a la izquierda de ambas. La figura 1.11 grafica los resultados para un dímero simétrico adiabático y antiadiabático, embebido en la cadena. Para acoplamiento débil, el electrón escapa, siendo sólo levemente perturbado por la presencia de las impurezas. Para fuerte



acoplamiento, un electrón inicialmente localizado en una impureza será atrapado casi por completo por el dímerno, pudiendo eventualmente ‘saltar’ entre ambos sitios de éste. Si inicialmente está fuera del dímerno es poco afectado para frecuencias bajas, aunque una parte pequeña puede ser retenida, mientras que para altas frecuencias el electrón es fuertemente reflejado por el dímerno. Una pequeña porción es transmitida en este último caso, incrementándose en situaciones resonantes (la figura muestra ejemplos), tal como sucede para una impureza.

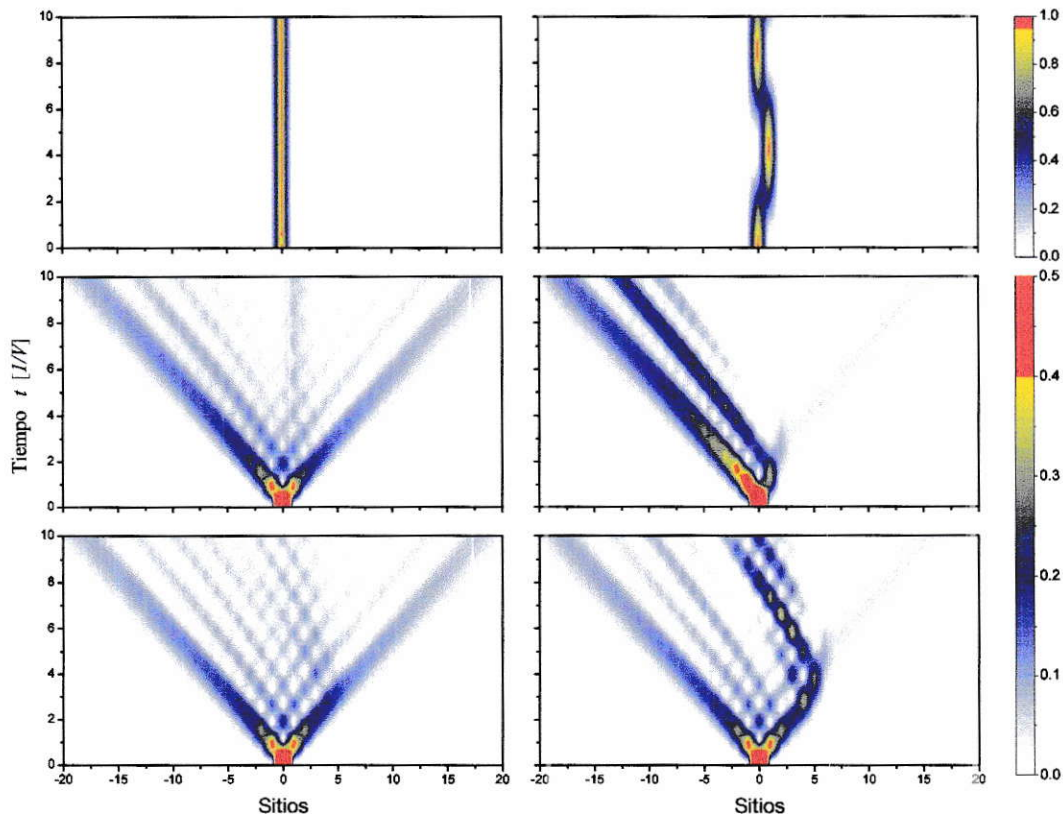


Figura 1.11: Dímero de Holstein simétrico embebido en una cadena para casos adiabáticos ( $\omega = 0.1$  y  $g = 0.7$ , izquierda) y antiadiabáticos ( $\omega = 10$  y  $g = 10$ , derecha). El electrón está inicialmente en el sitio  $n = 0$  y el dímerno en sitios 0 y 1 (arriba), 1 y 2 (medio) y 5 y 6 (abajo). Se ha ‘suavizado’ la figura perdiendo la discretitud que tiene en el eje horizontal. Esto permite apreciar mejor algunos detalles de la evolución. Este suavizamiento también se ha aplicado al resto de las figuras de esta sección. Para todas usamos  $V = 1$ .

Casos con 2 impurezas antiadiabáticas separadas y el electrón inicialmente entre ellas, se muestran en la figura 1.12. Un acoplamiento fuerte puede confinar al electrón entre las impurezas, como si estuviera entre dos barreras de energía. De hecho, el efecto es muy similar al causado por impurezas lineales, aunque existen algunas diferencias cuantitativas y la posibilidad de resonancias. Las figuras corresponden a situaciones resonantes, donde una parte considerable del electrón escapa del cerco formado por las impurezas. La porción transmitida fuera del cerco es mucho menor para situaciones no resonantes. Para impurezas adiabáticas los efectos son mínimos; pensado clásicamente, son demasiado lentas para reaccionar ante el paso del electrón.

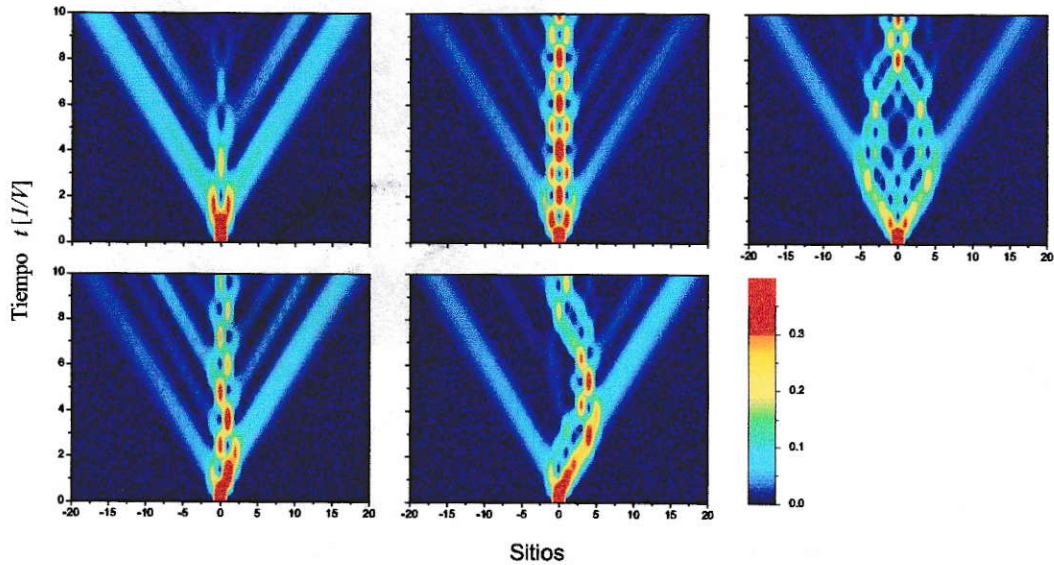


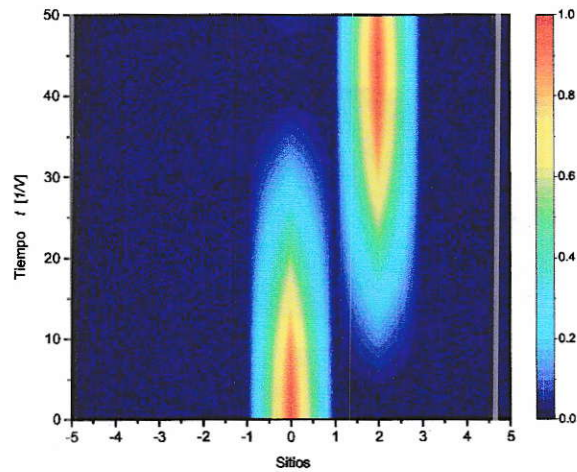
Figura 1.12: Dos impurezas cercanado un electrón. Arriba: casos simétricos con impurezas ubicadas en  $(-1$  y  $1)$ ,  $(-2$  y  $2)$  y  $(-5$  y  $5)$ , de izquierda a derecha. Abajo: impurezas en  $(-1$  y  $2)$  y  $(-1$  y  $5)$ . En todos los casos usamos  $\omega = 10$  y  $g = 10$  (resonante). Usamos  $V = 1$ .

Un caso interesante es el de 2 impurezas separadas, con el electrón inicialmente sobre una de ellas. El oscilador donde está el electrón inicialmente está *relajado*. Vemos en la figura 1.13 esta situación para impurezas de frecuencias  $\omega = 10$  y  $g = 10$  en los sitios  $n = 0$  y  $2$ . Aparece un *hopping* efectivo entre ambas impurezas con periodo asociado  $\tau \approx 100 [1/V]$ . El efecto es



esencialmente el mismo que para impurezas lineales, aunque más lento. Para este caso, impurezas lineales de energía  $g^2/\omega = 10$  tienen asociado un periodo de aproximadamente  $\tau \approx 30 [1/V]$ . El periodo aumenta rápidamente al separarlas aún más. Para el modelo DNLS, bajo determinadas condiciones de no linealidad, es posible mantener esta transferencia entre los sitios para grandes separaciones, pudiendo eventualmente modelar, por ejemplo, transferencia energética en biomoléculas[8]. En nuestro sistema no parece posible, al menos para tiempos cortos, aunque continuamos investigando en este sentido.

Figura 1.13: *Hopping* retardado entre 2 impurezas separadas, ubicadas en  $n = 0$  y 2. Aquí  $\omega = 10$  y  $g = 10$  y  $V = 1$ .



CINCO IMPUREZAS. Con 5 impurezas antiadiabáticas idénticas ( $\omega = 100$  y  $g = 20$ ) en la cadena investigamos casos donde están agrupadas formando un *cluster* o ‘aleatoriamente’ distribuidas en una pequeña región. Reproducimos el último caso con frecuencias y acoplamientos levemente distintos para cada impureza. Los resultados se muestran en la figura 1.14. Estos casos no son resonantes; los *clusters* mantienen confinado al electrón en su interior, donde se mueve con bastante libertad. Vagamente se nota una tendencia de localización hacia el centro del *cluster* cuando el electrón inicialmente estuvo ahí. Aparece una especie de roce selectivo, una leve tendencia a mantener el electrón localizado pero que lo deja moverse fácilmente cuando está un poco extendido. Es más notable cuando comenzamos la evolución con el electrón localizado en un extremo del *cluster*. Un efecto similar se ha observado con sitios no lineales tipo

DNLS en cadenas[19].

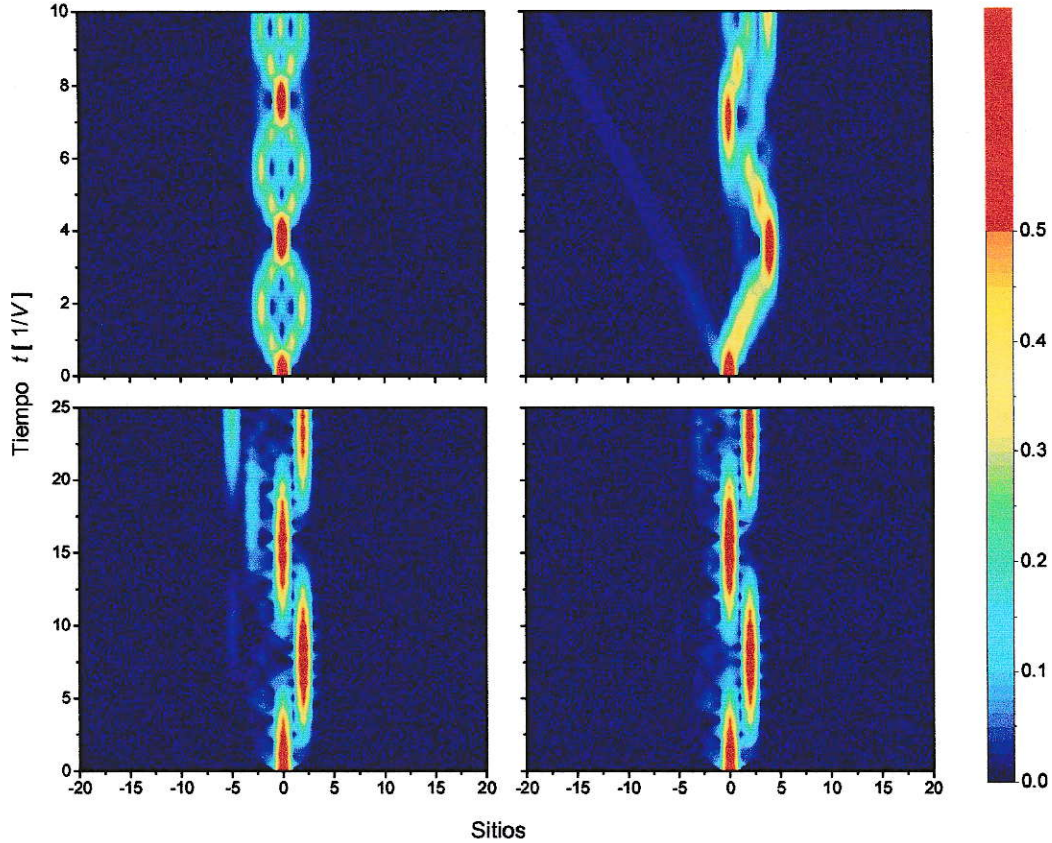


Figura 1.14: Cadena con 5 impurezas. Arriba:  $\omega = 100$  y  $g = 20$  para todas las impurezas ubicadas en los sitios  $(-2, -1, 0, 1, 2)$  y  $(0, 1, 2, 3, 4)$  formando un *cluster*. Abajo: impurezas en sitios  $(-5, -3, 0, 2, 6)$  con  $\omega = 100$  y  $g = 20$  para todas (izquierda) o  $\omega = 102, 95, 100, 108, 97$  y  $g = 21.3, 20.2, 20, 21, 19$ , respectivamente (derecha). Usamos  $V = 1$ .

Para los casos ‘aleatorios’ en cuanto a la posición de las impurezas, el electrón se mantiene dentro de la región de impurezas, existiendo un *tunneling* relativamente fácil entre impurezas cercanas. Al considerar impurezas con valores del acoplamiento levemente distintos, el *tunneling* disminuye<sup>22</sup>, como muestra la figura 1.14. El ‘desorden’ en el valor del acoplamiento o frecuencia localiza aún más al electrón. Esta localización es semejante a la producida por

<sup>22</sup>Lamentablemente use  $g^2/\omega = 4$  y  $4.083$  para las impurezas en  $n = 0$  y la más cercana en  $n = 2$ , lo cual facilita el paso del electrón entre ellas.



desorden en energía de sitio (tipo Anderson[5]) y aquí no sorprende pues hacia el límite antiadiabático las impurezas vibracionales actúan como impurezas tipo Anderson. Las resonancias típicas no aparecen fácilmente, al menos entre más de dos impurezas, por la aleatoriedad en los valores del acoplamiento. Es interesante ver el efecto de impurezas adiabáticas pero el problema se vuelve numéricamente complejo porque se requiere un espacio fonónico grande. Con los parámetros usados aquí nos basta con  $n_f \sim 5$  fonones por impureza para describir adecuadamente la evolución.

Muchas de las características observadas en estos sistemas se explican claramente con el análisis perturbativo usado previamente. Este análisis, que está basado en la transformación del pequeño polarón, es muy útil para extender estos resultados a situaciones con más impurezas, donde el tratamiento numérico se vuelve muy difícil.

## 1.4 Por Investigar

Aunque hemos encontrado algunos resultados cuantitativos concretos, nuestro trabajo en general debiera considerarse como exploratorio. Es valioso revisar lo que quedó a medio hacer y los estudios donde se sacrificó profundidad por una visión más amplia del problema, como el trabajo en cadenas. Estos estudios podrían convertirse en fuente de muchas otras investigaciones futuras. Bosquejamos aquí algunas de las posibilidades para sistemas pequeños y cadenas.

### Dímero

Es posible calcular cantidades medibles experimentalmente usando el modelo de Holstein para dos sitios. Ranninger et al.[67] han calculado algunas funciones de correlación estáticas y dinámicas para el dímero simétrico. Estas funciones muestran manifestaciones de típicos efectos polarónicos y son medibles directamente. Consideran en el artículo [67]:

- i. El factor de Debye-Waller.

- ii. La energía vibracional media (medible por espectroscopía de absorción resonante de neutrones).
- iii. La función de distribución radial de la posición de los átomos (de la molécula diatómica que modelan para cada sitio; medible por estructura fina de absorción de rayos X, XAFS).
- iv. La dispersión de fonones (medible por *scattering* inelástico de neutrones).
- v. El espectro de excitaciones electrónicas (medible por espectroscopía de fotoemisión y fotoabsorción).

Todas estas cantidades y funciones pueden evaluarse sin mayor problema en los modelos considerados en este capítulo, en particular en dímeros asimétricos y anarmónicos.

Para completar un trabajo sistemático en dímeros generales deberíamos incluir frecuencias distintas para cada oscilador y explorar los efectos en el *selftrapping* o formación de un polarón pequeño. Esta extensión de nuestro trabajo no introduce problemas conceptuales graves sino que sólo aumenta la complejidad del cálculo numérico. La descripción del sistema mediante una asimetría y un acoplamiento efectivo tendría que ser modificada.

En sistemas pequeños es interesante continuar con las investigaciones sobre extensiones no lineales para modelos tipo Holstein, tanto cuántico como semi-clásicos. Potenciales anarmónicos ‘blandos’ y otros más realistas deberían ser considerados con detención. El ejemplo estudiado en la subsección 1.2.3 deja muchas preguntas abiertas, sobre todo respecto a la posibilidad de encontrar otro tipo de soluciones localizadas que tengan efectos sobre las propiedades del sistema. La conexión con los *polaro-breathers*[40] del modelo semiclásico también debiera explorarse con profundidad.

### Otros sistemas pequeños

Es posible considerar en algún detalle otros sistemas pequeños, con pocos sitios en configuraciones tipo anillo o más complejas. Sin embargo, un estudio como el realizado en el dímero es prácticamente inmanejable. Sólo un trímero (3

sitios) con algunas simetrías podría ser explorado con una profundidad similar. Este caso puede eventualmente ser reducido a un dímero, pero manteniendo dos campos fonónicos, lo cual hace difícil el estudio de las propiedades de *selftrapping* en rangos amplios de los parámetros. En sistemas mayores con simetría traslacional siempre puede ser desacoplado un campo fonónico.

Sin embargo, un *approach* perturbativo como el hecho para el dímero, puede aplicarse a cualquier sistema<sup>23</sup> para obtener algunas conclusiones interesantes. Por ejemplo, encontraremos situaciones de resonancias ‘locales’, que abarquen unos pocos sitios, o incluso todo el sistema. Los parámetros importantes en estas situaciones serán: la frecuencia  $\omega_i$ , que da el espaciado de niveles asociado a fonones del sitio  $i$ , y  $-g_i^2/\omega_i$ , que corresponde a la energía mínima para un electrón localizado completamente en  $i$ . Algunos casos con mucha simetría son fácilmente analizados, simplemente extendiendo los resultados obtenidos para el dímero. Casos más ‘desordenados’ se vuelven muy confusos, aún para 3 sitios. No obstante, el efecto de estas resonancias en la dinámica o en propiedades de *selftrapping* podría ser en muchos casos nulo o poco dramático. Se requiere de un análisis numérico para evaluarlo, especialmente en regímenes donde el tratamiento perturbativo comienza a perder validez o es simplemente inadecuado.

Algún trabajo analítico y numérico está en progreso para el trímero, sin conclusiones importantes por el momento.

### Cadenas

En cadenas, mucha riqueza se introduce al considerar configuraciones de energías de sitio. Por ejemplo, se puede compensar la energía de formación del pequeño polarón, proporcional a  $g^2/\omega$ , pudiendo eventualmente ‘liberar’ a un electrón autoatrapado. También es interesante observar los efectos sobre el *selftrapping* de desorden tipo Anderson o con correlaciones de distinta clase. Además, las situaciones resonantes podrían reforzarse o anularse con configuraciones adecuadas de energías en cada sitio.

Es posible también simular campos eléctricos externos sobre una cadena.

<sup>23</sup>Veáse sección 1.3, página 35 para más detalles.



La evolución temporal de un electrón en estas cadenas ‘forzadas’ muestra interesantes características, cuando se usan impurezas no lineales tipo DNLS[30]. Es valioso estudiarlas para impurezas vibracionales cuánticas. En este mismo contexto podemos investigar el *hopping* asistido por fonones en una ‘escalera de niveles’ de Wannier-Stark[27] creada por un campo eléctrico. Sin embargo, para este tipo de estudio probablemente tendríamos que restringirnos a sistemas pequeños, donde los efectos de borde pueden ser muy molestos, o a sistemas con unas pocas impurezas o pequeños *clusters* embebidos en la cadena.

Finalmente, la transferencia controlada de energía y/o carga entre dos sitios predeterminados en una cadena es un fenómeno muy valioso de investigar. Durante muchos años se ha tratado de esclarecer el mecanismo usado por biomoléculas para transportar energía. Davidov[17] pensó en solitones, pero al parecer, el carácter discreto de estos sistemas y los efectos del ‘ambiente’ en que están insertos, impide que se sustenten. Soluciones tipo *breather discretos* podrían eventualmente ser candidatos para resolver este y otros problemas. Mecanismos de interacción excitación-fonon, como los revisados anteriormente, producen situaciones resonantes que, en un sistema adecuado, también podrían transferir una excitación entre puntos lejanos en una cadena, pero hay muchos detalles que investigar antes de pensarlo como un modelo para biomoléculas. Sistemas no lineales discretos, como DNLS, han sido ampliamente estudiados en este contexto, habiéndose incluso observado transferencia energética bajo condiciones muy especiales[8].

Volveremos a revisar algunas de estas ideas en el capítulo de conclusión, puestas en el contexto global del trabajo de tesis.





## Capítulo 2

# La Ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS)

En este capítulo, que puede considerarse como una segunda parte de la tesis, revisamos algunos aspectos de la fenomenología de *selftrapping* como aparece en sistemas gobernados por la ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS). Luego de una breve introducción a estos modelos no lineales, analizaremos particularmente sistemas pequeños (dímero) y algunas características comunes a todo tipo de redes *tight-binding*. En el dímero, o sistema de dos sitios, haremos algunas comparaciones con el modelo de Holstein y una versión semi-clásica de este último. Veremos que es posible usar DNLS como una aproximación para describir cualitativamente la localización en el dímero de Holstein asimétrico. Al considerar redes *tight-binding* de diversas geometría y dimensión utilizaremos una ecuación DNLS algo más general, incluyendo un exponente de no linealidad. Nos centraremos en los valores críticos de no linealidad necesarios para la aparición de autoestados localizados y para producir *selftrapping*. Veremos que estos valores críticos son prácticamente independiente del tipo de red, al ser normalizados adecuadamente. Gruesamente, sólo es necesario normalizar por el número de primeros vecinos en la red. Al incrementar el valor del exponente de no linealidad, estos valores críticos crecen lentamente hasta alcanzar un valor límite finito. Hacia el final del capítulo comentaremos sobre soluciones tipo *breathers discretos*, soluciones muy localizadas y periódicas en

el tiempo que aparecen en DNLS y permiten interpretar los resultados desde otro punto de vista. Discutiremos también sobre generalizaciones y posibles estudios por realizar.

## 2.1 DNLS y el fenómeno de *Selftrapping*

La ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS) es una ecuación paradigmática que describe propiedades de sistemas químicos, ópticos y de materia condensada donde mecanismos de autoatrapamiento están presentes. Puede describir la dinámica de un conjunto de osciladores anarmónicos[24], el ‘*power exchange*’ entre acopladores ópticos no lineales<sup>1</sup> o el movimiento de una partícula cuántica propagándose en un medio discreto e interactuando fuertemente con vibraciones[61], como en el modelo de Holstein visto previamente. En este último caso, para un electrón o excitación propagándose en un cristal unidimensional, DNLS toma la forma

$$i \frac{dC_n}{dt} = \epsilon_n C_n - V(C_{n+1} + C_{n-1}) - \chi |C_n|^2 C_n \quad (2.1)$$

donde  $C_n(t)$  es la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en el sitio  $n$  en el tiempo  $t$ ,  $\epsilon_n$  es la energía del sitio  $n$ ,  $V$  es el *hopping* a primeros vecinos y  $\chi$  es el parámetro no lineal. Este parámetro no lineal es proporcional al cuadrado del (fuerte) acoplamiento electrón-fonón  $g$  sobre el sitio  $n$ , más precisamente  $\chi \sim g^2/\omega$ , con el mismo parámetro de acoplamiento y frecuencia  $\omega$  usados en el capítulo precedente. La ecuación (2.1) puede obtenerse desde el modelo de Holstein semiclásico, para el límite de alta frecuencia de los osciladores tratados clásicamente, como veremos en la siguiente sección. Puede también ser vista como una discretización de la ecuación de Schrödinger no lineal continua. Otras discretizaciones son posibles, dando origen a otro tipo de ecuaciones, como la de Ablowitz-Ladik[1, 33], pero que no son adecuadas

---

<sup>1</sup>En este contexto, cada sitio representa una fibra óptica o guía de onda, usualmente del tipo Kerr, y la variable independiente relevante no es el tiempo  $t$  sino  $z$ , la distancia a lo largo de la fibra. En este caso el parámetro de no linealidad es proporcional a la potencia total de entrada y el *selftrapping* es ahora de la potencia que lleva la fibra inicial, produciendo un ‘interruptor’ óptico no lineal[22, 33, 84].

para describir la propagación de una cuasipartícula.

Notemos además que la ecuación DNLS conserva la norma, es decir, se cumple que  $\sum_n |C_n(t)|^2 = 1$ , para todo tiempo  $t$ . Puede ser escrita en forma Hamiltoniana:

$$i \frac{dC_n}{dt} = \frac{\partial H}{\partial C_n^*}$$

si usamos  $\{C_n, iC_n^*\}$  como variables canónicas conjugadas y el siguiente hamiltoniano (energía):

$$H = \sum_n \left( \epsilon_n |C_n|^2 - V(C_n C_{n+1}^* + C_n^* C_{n+1}) - \frac{\chi}{2} |C_n|^4 \right)$$

La energía  $H$  también es conservada. Para los estados estacionarios (autoestados) de este sistema el valor de esta energía  $H$  es en general distinto del correspondiente valor de la autoenergía.

Tal vez el aspecto más notable de la ecuación DNLS es que produce *self-trapping*: para valores del parámetro de no linealidad  $\chi$  que excedan cierto umbral, una porción del electrón permanece atrapada en un sitio mientras el resto escapa balísticamente [61]. EL valor exacto de este umbral de no linealidad depende de los detalles del estado inicial del electrón. Como en el modelo de Holstein, el efecto es más notorio cuando consideramos condiciones iniciales completamente localizadas y puede incluso perderse para algunas condiciones iniciales extendidas<sup>2</sup>. Las condiciones iniciales son extremadamente relevantes en este problema pues, debido a la no linealidad, carecemos de un ‘principio de superposición’.

En los últimos años se ha realizado un trabajo considerable para intentar comprender las propiedades dinámicas y estacionarias de la ecuación (2.1) en múltiples situaciones<sup>3</sup>. En particular señalemos los estudios de estabilidad de las soluciones estacionarias en 1 y 2 dimensiones para el caso homogéneo ( $\epsilon_n = 0, \chi_n = \chi$ ) [46, 54, 45], el efecto de impurezas lineales en la estabilidad de

<sup>2</sup>Detalles para el caso de 2 sitios se encuentran en la página 55.

<sup>3</sup>Una lista actualizada de artículos relevantes se puede encontrar en <http://www.ma.hw.ac.uk/~chris/dst/>



solitones en DNLS bidimensional[16], los efectos de desorden no lineal ( $\epsilon_n = 0$ , con  $\chi_n$  aleatorio)[61, 19] y lineal ( $\chi_n = \chi$ , con  $\epsilon_n$  aleatorio)[16, 29, 56] en la dinámica del *selftrapping* para excitaciones inicialmente localizadas y extendidas en una cadena. Los resultados obtenidos en estos estudios sugieren que, en general, el efecto de la no linealidad es muy local para excitaciones inicialmente localizadas, y el desorden no afecta mayormente a las poco extendidas excitaciones autoatrapadas, aunque afecta la propagación de la porción que no es atrapada (radiación). Además han surgido múltiples estudios sobre soluciones tipo *breather discreto*, también llamados ‘*modos intrínsecos localizados*’, centrándose principalmente en la existencia, estabilidad y comportamiento en estos sistemas<sup>4</sup>. Estas soluciones son muy localizadas y periódicas en el tiempo y su existencia tiene importantes consecuencias en propiedades físicas de transporte electrónico y energético, por ejemplo en la relajación térmica de una red[86, 85, 9, 69]. Es posible ver el fenómeno de *selftrapping* desde el punto de vista usado en el estudio de *breathers*: para determinada no linealidad en el sistema, una excitación autoatrapada es ‘liberada’ cuando el acoplamiento (*hopping*  $V$ ) entre los sitios supera un valor crítico, sobre el cual no es posible encontrar *breathers* estables. Este forma de ver el problema surge del tratamiento hecho por Aubry y MacKay[49, 7] para demostrar la existencia de *breathers* en una gran variedad de sistemas no lineales<sup>5</sup>, partiendo desde el límite anticontínuo, es decir, con sitios desconectados.

Desde el punto de vista de las propiedades de *selftrapping* estudiamos algunos pocos sistemas particulares como el dímero, que tiene solución analítica en muchos casos, y otros sistemas pequeños. Mucho trabajo ha sido hecho en estos sistemas (revisar por ejemplo las referencias [43, 84]). Además, hemos estudiado diversas redes *tight-binding* tratando de encontrar características comunes para el *selftrapping* en ellas. Tratamos de responder la siguiente pregunta: ¿es posible encontrar una cantidad que determine la transición de autoatrapamiento en cualquier red, incluso con impurezas o desorden? Dicho de otra forma, ¿existe un valor crítico para cierta cantidad, valor común a todas las redes, sobre el cual una partícula experimenta *selftrapping*? Esta pregunta

<sup>4</sup>ver por ejemplo las referencias [49, 7, 37, 38, 28].

<sup>5</sup>Redes de osciladores anarmónicos originalmente.

surge del la siguiente consideración: un estado autoatrapado es muy localizado, y por lo tanto, en un modelo con interacción local o de muy corto alcance, sólo los primeros vecinos deberían tener una influencia importante cerca de la transición hacia un estado extendido. Otros detalles de las redes deberían ser sólo débilmente influyentes. Estos estudios se detallan en las siguientes secciones. Revisemos antes la conexión entre la ecuación DNLS y el modelo de Holstein.

## 2.2 DNLS como un modelo para el polarón de Holstein

La ecuación DNLS muestra una clara transición de *selftrapping* dependiente de la no linealidad. Esta transición es análoga a la formación de un polarón pequeño en el modelo de Holstein y otros similares[13]. De este hecho surgen una pregunta que han estado presente durante muchos años en este campo de estudio[75, 41, 78, 10, 57]: ¿es realmente posible y adecuado describir de alguna manera el comportamiento observado en modelos tipo Holstein usando DNLS u otra ‘aproximación’ semiclásica? Existe una conexión entre estos modelos, pero ¿es válido extender esta conexión en rangos amplios de los parámetros? La pregunta es importante dada la complejidad del modelo totalmente cuántico, con electrón y fonones involucrados que lo hacen difícilmente manejable, tanto analítica como numéricamente. Por el contrario, un sistema gobernado por la ecuación DNLS es comparativamente simple de resolver. Es valioso saber en que regímenes del caso cuántico es aplicable DNLS, o si no es aplicable en absoluto.

Hemos tratado de responder al menos parcialmente esta pregunta para un sistema ‘simple’, un dímero simétrico, el cual ha sido ampliamente estudiado tanto en su versión completamente cuántica, usando el modelo de Holstein, como en DNLS. Hemos encontrado que al menos cualitativamente, es posible describir la fenomenología de *selftrapping* usando DNLS para el régimen adiabático del modelo de Holstein<sup>6</sup>. Nos hemos valido de un modelo semiclásico, ‘intermedio’ entre el de Holstein y DNLS. La ecuación DNLS puede

---

<sup>6</sup>Detalles en la siguiente sección.

ser ‘derivada’[75, 84, 33, 41] como el límite de alta frecuencia de este modelo semiclásico de Holstein: una excitación cuántica propagándose en una red y acoplada a los grados de libertad vibracional de cada sitio, modelados como un conjunto de osciladores de Einstein clásicos,

$$i \frac{dC_n}{dt} = -V(C_{n+1} + C_{n-1}) + \lambda u_n C_n \quad (2.2)$$

$$M \ddot{u}_n + k u_n = -\lambda |C_n|^2 \quad (2.3)$$

Pasado el transiente, la amplitud de la oscilación  $u_n(t)$  viene dada por  $u_n = (1/\sqrt{Mk}) \int_0^t dt' \sin(\omega(t-t')) \lambda |C_n(t')|^2$ . Si asumimos una escala de tiempo para el oscilador mucho más pequeña que la escala de tiempo electrónica dada por el *hopping*  $V$ , entonces podemos considerar la aproximación  $u_n \approx -(\lambda/k) |C_n(t)|^2$ . Usando esto en la ecuación (2.2) obtenemos la ecuación DNLS (2.1), con  $\chi = \lambda^2/k$ . Sin embargo, este modelo semiclásico es válido para describir el modelo cuántico de Holstein justamente en el límite opuesto, con osciladores lentos o adiabáticos. De esta forma la conexión Holstein  $\leftrightarrow$  DNLS no es válida, pero podría serlo, al menos de forma aproximada, en algún rango apropiado, si fuera posible extender la validez fuera de los límites extremos. Estudiaremos esta posibilidad en la sección siguiente.

Pasamos ahora a revisar el modelo DNLS de dos sitios, mostrando resultados conocidos para el caso simétrico, no degenerado y el dímero general, todos analíticamente ‘solubles’. Haremos una comparación con el dímero de Holstein, resuelto numéricamente en el capítulo previo.

## 2.3 Dímero DNLS

Analizaremos el modelo de dos sitios correspondiente a la ecuación (2.1) con  $n = 1, 2$ . Este caso tiene solución analítica exacta. Revisaremos algunos aspectos importantes introduciendo a la vez conceptos básicos que usaremos en el resto del capítulo. Nos centraremos en el efecto de las condiciones iniciales sobre el *selftrapping* y en la comparación con el dímero de Holstein cuántico y semiclásico.



### 2.3.1 Dímero DNLS simétrico: Efecto de condiciones iniciales

Para el caso de dos sitios iguales, es decir  $\epsilon_n = \epsilon$  en el sistema (2.1), puede encontrarse una solución exacta[43] tiempo dependiente para  $C_1(t)$  y  $C_2(t)$ . Para condiciones iniciales completamente localizadas  $|C_1(0)|^2 = 1$ , esta solución muestra una fuerte transición de *selftrapping*: la probabilidad en el sitio inicial  $|C_1(t)|^2$  oscila periódicamente para  $\chi < 4V$ , con un periodo que crece con la no linealidad. Para el valor crítico  $\chi = 4V$  el periodo se vuelve infinito y para  $\chi > 4V$  la partícula se autoatrapa. La probabilidad en el sitio inicial promediada a tiempos largos  $\langle P \rangle_\infty = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T |C_1(t)|^2 dt$ , obedece[44]

$$\langle P \rangle_\infty = \begin{cases} 1/2 & \chi < 4V \\ 1/2 \left( 1 + \frac{\pi}{2\mathbb{K}(4V/\chi)} \right) & \chi > 4V \end{cases} \quad (2.4)$$

donde  $\mathbb{K}$  es la integral elíptica completa de primera clase. Cuando  $\chi$  sobrepasa el valor crítico  $\chi_c = 4V$  la probabilidad promedio  $\langle P \rangle_\infty \rightarrow 1$ . La forma típica que exhibe  $\langle P \rangle_\infty$  en función de  $\chi$  puede verse en la figura 2.2.

Un estudio de estados estacionarios[24] revela que para  $\chi < 2V$  existen sólo dos estados, que son completamente extendidos, tipo *bonding* y *antibonding*. Para  $\chi > 2V$  aparecen dos estados degenerados adicionales. Estos estados se localizan fuertemente, uno en cada sitio, al incrementar  $\chi$ .

Mostraremos ahora un método de resolución[43, 84] para este problema, analizando la dependencia del *selftrapping* en las condiciones iniciales usadas. El objetivo es mostrar que el *selftrapping* es realmente un confinamiento en el estado inicial. Sólo si el electrón está inicialmente localizado podemos obtener un estado atrapado en una pequeña región del espacio.

Partamos definiendo  $\rho_{nm} \equiv C_n C_m^*$  y nuevas variables

$$\begin{aligned} p &\equiv \rho_{11} - \rho_{22} \\ S &\equiv \rho_{12} + \rho_{21} \\ D &\equiv \rho_{12} - \rho_{21} \quad , \end{aligned}$$



con lo cual las ecuaciones de evolución (2.1), considerando  $\epsilon = 0$ , se reescriben

$$\begin{aligned} i\dot{p} &= -2VD \\ i\dot{D} &= -(2V + \chi S)p \\ i\dot{S} &= -\chi Dp \end{aligned} \quad (2.5)$$

Estudemos las siguientes condiciones iniciales generales para el sistema:

$$\begin{aligned} p_o &= |C_1(0)|^2 - |C_2(0)|^2 \\ S_o &= C_1(0)C_2^*(0) + C_2(0)C_1^*(0) \\ D_o &= C_1(0)C_2^*(0) - C_2(0)C_1^*(0) \\ ( \dot{p}(0) &= i2VD_o ) \end{aligned}$$

con la restricción adicional  $|C_1(0)|^2 + |C_2(0)|^2 = 1$  que corresponde a la normalización. Esta última condición se mantiene para todo tiempo pues DNLS conserva la norma. Usando estas condiciones iniciales, el sistema de ecuaciones diferenciales para  $p$ ,  $S$  y  $D$  se pueden llevar a la forma

$$\frac{(\dot{p})^2}{2} + W(p) = 0, \quad (2.6)$$

con

$$W(p) = 4V^2 \left[ \left( 1 + \gamma S_o - \frac{\gamma^2}{2} p_o^2 \right) \left( \frac{p^2 - p_o^2}{2} \right) + \frac{\gamma^2}{2} \left( \frac{p^4 - p_o^4}{4} \right) \right] + \frac{D_o^2}{2}$$

y  $\gamma = \chi/2V$ . La solución queda determinada por la no muy ilustrativa expresión:

$$t = \int_0^p \frac{dp'}{\sqrt{-2W(p')}}$$

Sin embargo, el problema puede interpretarse como una partícula clásica de energía nula en un potencial dado por  $W(p)$ , según vemos en (2.6). Este potencial es capaz de darnos algunas ideas sobre como será la evolución de la función de onda del electrón.

Consideremos  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$  reales, lo cual simplifica el potencial  $W(p)$  al hacer  $D_o = 0$ . Dado  $p_o$  tendremos<sup>7</sup>

$$S_o = \pm \sqrt{1 - p_o^2}$$

con lo cual

$$W(p) = 4V^2(p^2 - p_o^2) \left[ 1 \pm \gamma \sqrt{1 - p_o^2} + \frac{\gamma^2}{4}(p^2 - p_o^2) \right].$$

El potencial  $W(p)$  permitirá el movimiento de la partícula ficticia desde  $p_o$  hasta el primer punto de potencial cero que encuentre. Las raíces de  $W(p) = 0$ , dadas por  $p = \pm p_o$  existen siempre. La función  $W(p)$  está ‘anclada’ a estos puntos. Sin embargo, las otras posibles raíces, dadas por

$$p^2 = \left[ 1 - \left( \frac{2}{\gamma} \pm \sqrt{1 - p_o^2} \right)^2 \right]$$

sólo existen para valores de  $\gamma$  tales que

$$|\gamma| \geq \left| \frac{2}{1 \mp \sqrt{1 - p_o^2}} \right|$$

La igualdad en esta última expresión determina el valor crítico  $\gamma_c$  de *selftrapping*. Notemos inmediatamente que  $\gamma_c$  depende del signo de la amplitudes  $C_i(0)$ . Es decir, estados con igual probabilidad por sitio tendrán distintos  $\gamma_c$ 's según sus amplitudes  $C_i(0)$  difieran o no en signos.

El valor  $\gamma_c$  marca una transición abrupta. Para  $\gamma > \gamma_c$  el estado tiende a quedarse cerca de su estado inicial. Para  $\gamma \rightarrow \infty$ , queda atrapado en  $p_o$  (ver figuras 2.1 y 2.2).

La forma funcional de  $W(p)$ , para algunos casos límites mostrados en la

---

<sup>7</sup>El signo viene por la posibilidad de tener amplitudes  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$  con signos iguales u opuestos para un mismo  $p_o$ .

figura 2.1, es la siguiente:

$$W(p) = \begin{cases} 4V^2(p^2 - p_o^2) & \gamma = 0, \\ \gamma_c^2 V^2 (p^2 - p_o^2) p^2 & \gamma = \gamma_c, \\ \gamma^2 V^2 (p^2 - p_o^2)^2 & \gamma \rightarrow \infty \end{cases}$$

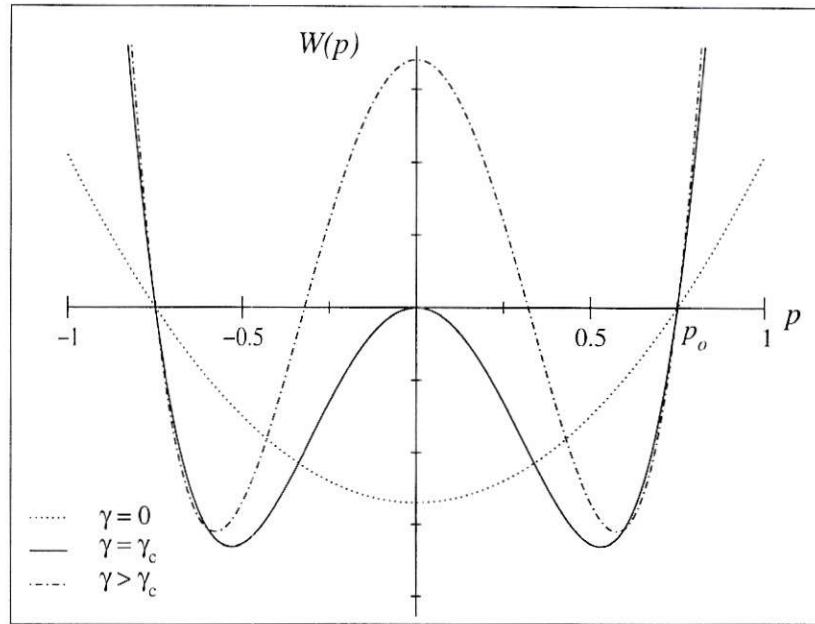


Figura 2.1: El potencial  $W(p)$  para  $p_o = .75$

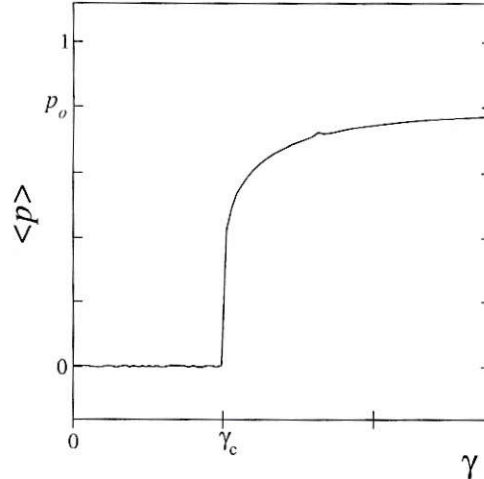
La transición abrupta en  $\gamma = \gamma_c$  se logra antes cuando las amplitudes  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$  tienen distinto signo (ver figura 2.3).

Resumiendo, la situación es esencialmente la misma que en el caso inicialmente localizado que corresponde al límite  $p_o = \pm 1$ , salvo que ahora el valor de  $p$  se restringe al intervalo  $[-p_o, p_o]$ . Para  $\gamma = \gamma_c$ , la función  $p(t)$  queda atrapada en  $[0, p_o]$  y se restringe aún más, aunque ahora continuamente, a medida que  $\gamma$  crece por sobre  $\gamma_c$  (ver figura 2.2). Aunque  $p(t)$  tiende a 'atraparse' en  $p_o$  no significa que la partícula se localizará en uno de los sitios, como se ve al considerar  $p_o \approx 0$ . En este caso, para  $\gamma \rightarrow \infty$  el estado tiende a quedar tan deslocalizado como estaba inicialmente. De hecho, los estados completamente extendidos, con  $p_o = 0$ , son estacionarios[24], y por lo tanto,



no evolucionan ni muestran transición de *selftrapping*.

Figura 2.2: Promedio temporal  $\langle p \rangle$  de la diferencia de probabilidad entre los sitios de un dímero simétrico para condiciones iniciales arbitrarias en función de la no-linealidad  $\gamma = \chi/2V$ . Inicialmente  $p = p_o$ . Aparece una transición abrupta para  $\gamma = \gamma_c$ , sobre la cual el promedio  $\langle p \rangle$  tiende a  $p_o$ .



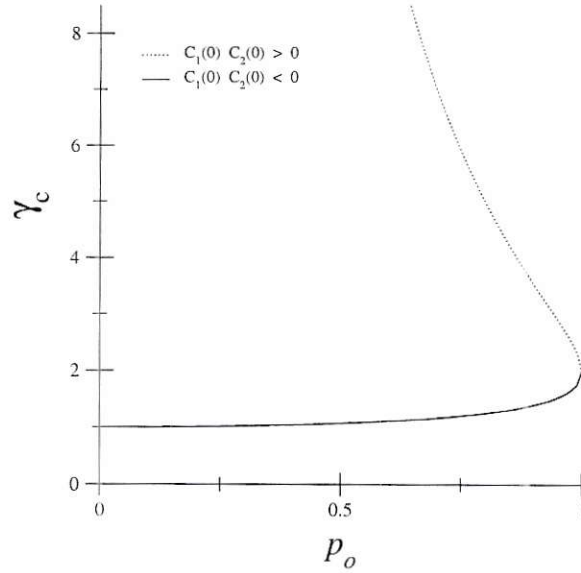
La transición que aparecen en este modelo es entonces una especie de contracción abrupta del espacio en el cual evoluciona la función de onda. Se produce un atrapamiento en el estado inicial, sea éste localizado o extendido. El caso localizado  $p_o = \pm 1$  nos deja con el valor correcto para la transición:  $\gamma_c = 2$ . Recordando que  $\gamma = \chi/2V$  obtenemos  $\chi_c = 4V$ . Considerando estados iniciales más extendidos y ‘en fase’, es decir con  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$  de igual signo, la transición ocurre para valores mucho mayores de no-linealidad  $\chi$ . Para estados iniciales en ‘contrafase’, con distinto signo para  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$ , el valor crítico de no-linealidad baja, pero hasta un límite  $\chi = 2V$  (ver figura 2.3). No tendremos transición para valores de no-linealidad menores que este límite, que marca también al valor sobre el cual aparecen dos nuevos estados estacionarios para el sistema[24]. La conexión entre existencia de estados estacionarios ‘extras’<sup>8</sup> y *selftrapping* es ubicua en estos sistemas no-lineales, pero al carecer de principio de superposición es imposible establecer formalmente dicha conexión.

### 2.3.2 Dímero DNLS general

El dímero no-lineal asimétrico o *nodegenerado*, que considera además una diferencia de energía por sitio, puede ser resuelto[82, 83, 84] de manera similar al

<sup>8</sup>que pueden ser localizados a pesar de la simetría del sistema

Figura 2.3: Nolinealidad crítica  $\gamma_c = \chi_c/2V$  para distintas condiciones iniciales  $p_o$ . Hay dos valores de  $\gamma_c$  para cada  $p_o$ , según consideremos estados con  $C_1(0)$  y  $C_2(0)$  en 'fase' o en 'contrafase'.



caso simétrico (degenerado) en término de funciones elípticas de Weierstrass o las equivalentes funciones de Jacobi[76]. Se encuentra una línea de transición en el espacio de parámetros que separa los estados localizados y los que no lo son (ver figura 2.4).

Podemos tratar el dímero más general considerando, además de una diferencia de energía por sitio  $\delta$ , diferentes parámetros de nolinealidad  $\chi_1$  y  $\chi_2$ :

$$\begin{aligned} i \frac{dC_1}{dt} &= \delta C_1 - V C_2 - \chi_1 |C_1|^2 C_1 \\ i \frac{dC_2}{dt} &= -V C_1 - \chi_2 |C_2|^2 C_2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Este es el análogo del dímero de Holstein asimétrico previamente estudiado. La transformación  $\tilde{C}_i = C_i \exp[(1/2)(\chi_1 - \chi_2) |C_2|^2]$  junto con la condición de normalización  $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$  mapea el sistema(2.7) en

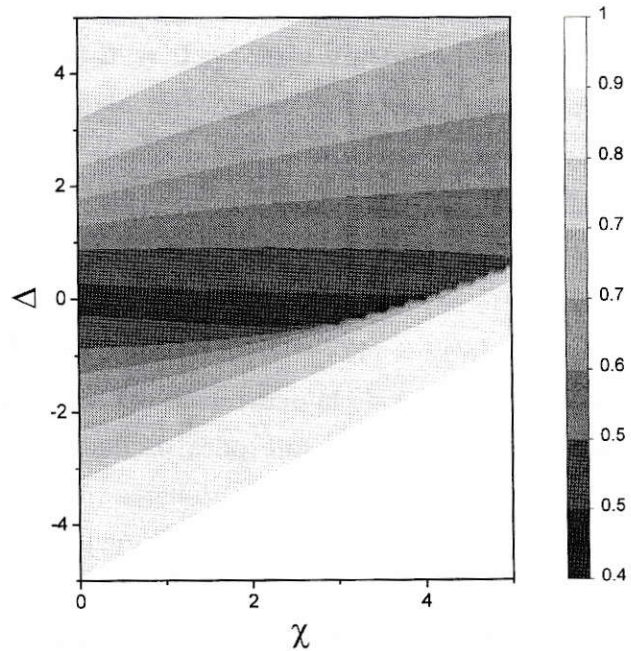
$$\begin{aligned} i \frac{d\tilde{C}_1}{dt} &= \Delta \tilde{C}_1 - V \tilde{C}_2 - \chi |\tilde{C}_1|^2 \tilde{C}_1 \\ i \frac{d\tilde{C}_2}{dt} &= -V \tilde{C}_1 - \chi |\tilde{C}_2|^2 \tilde{C}_2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde  $\chi = (1/2)(\chi_1 + \chi_2)$  y  $\Delta = \delta - (1/2)(\chi_1 - \chi_2)$ . Los parámetros  $\chi$  y  $\Delta$  corresponden a una no linealidad y asimetría efectiva para el problema. Si estamos interesados sólo en la probabilidad de ocupación por sitio, el dímerno no lineal general es equivalente al dímerno no degenerado estudiado previamente por Tsironis[82, 83, 84]. En la figura 2.4, mostramos un diagrama de fase para la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en el sitio 1, donde estuvo inicialmente localizado, es decir  $C_1(0) = 1$ . Esta densidad de probabilidad está promediada en un tiempo  $T$ :

$$\langle P \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T |C_1(t)|^2 dt$$

y en la figura se muestra en el espacio de parámetros  $\Delta - \chi$ . La línea de transición, que comienza en  $\chi \approx 3.09$ ,  $\Delta \approx -0.383$ , es claramente visible. El promedio a tiempo infinito  $\langle P \rangle_\infty$  debiera ser muy similar a este promedio calculado para tiempos largos ( $T = 300[1/V]$ ); no hay canales de resonancia como en el modelo cuántico.

Figura 2.4: Dímero DNLS: diagrama de fase para la probabilidad promedio de encontrar al electrón en el sitio 1,  $\langle P \rangle_T$  en el espacio asimetría-no linealidad ( $T = 300$ ,  $V \equiv 1$  y condición inicial  $C_1(0) = 1$ ). La línea de transición comienza en  $\chi \approx 3.09$ ,  $\Delta \approx -0.383$ .





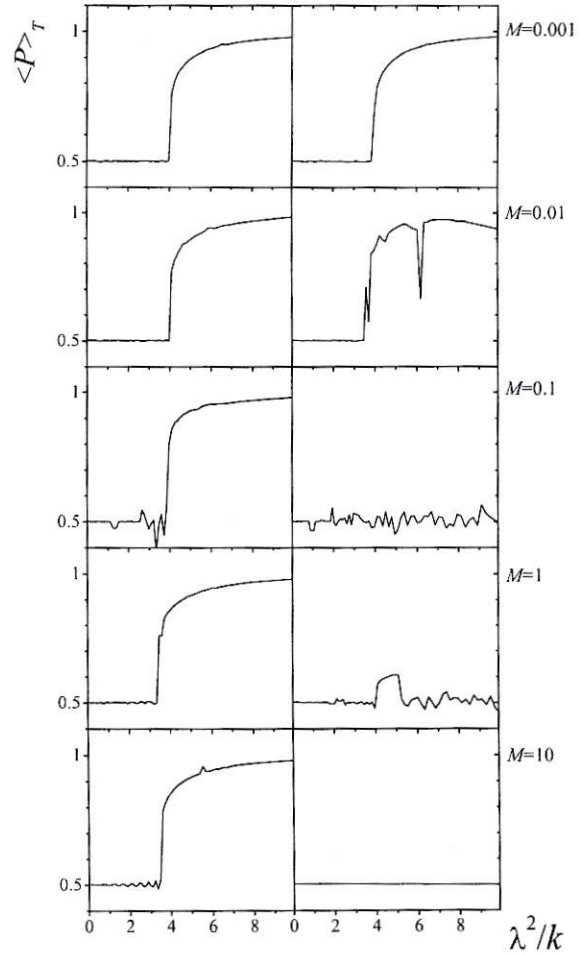
### 2.3.3 Comparación con la Versión Semiclásica del Modelo de Holstein

Como ha sido explicado anteriormente, la ecuación DNLS puede obtenerse a partir del modelo semiclásico de Holstein en el límite de inercia despreciable para los osciladores en la ecuación (2.3). En este límite el oscilador se ajusta instantáneamente a la presencia del electrón. Examinaremos ahora la robustez del fenómeno de *selftrapping* cuando se toma en cuenta la inercia finita de los osciladores. Restringiremos nuestros cálculos al caso simétrico.

Aunque en los límites de masa grande o pequeña es posible trabajar analíticamente vía teoría de perturbaciones[14], aquí integraremos numéricamente las ecuaciones dinámicas para el dímero, ecuaciones (2.2) y (2.3) con  $n = 1, 2$ . El electrón está inicialmente localizado sobre el sitio 1:  $C_1(0) = 1$ . Exploramos dos condiciones iniciales para los osciladores: *relajados* y *no-desplazados*. En la primera, el oscilador del sitio 1 parte del reposo con un desplazamiento determinado asumiendo una relajación completa ante la presencia del electrón, es decir  $u_1(0) = -(\lambda/k) |C_1(0)|^2 = -\lambda/k$  y  $\dot{u}_1(0) = 0$ . Para la segunda condición, osciladores *no-desplazados*, usamos  $u_1(0) = 0 = \dot{u}_1(0)$ . Para el oscilador del sitio 2,  $u_2(0) = 0 = \dot{u}_2(0)$  en ambos casos. Las ecuaciones acopladas son resueltas usando un algoritmo Runge-Kutta de cuarto orden, cuya precisión es monitoreada a través de la conservación de la probabilidad (norma).

Como en el modelo cuántico de Holstein y el caso DNLS, examinaremos el efecto de la no linealidad sobre la probabilidad promedio en el sitio inicialmente ocupado  $\langle P \rangle_T = (1/T) \int_0^T |C_1(t)|^2 dt$ , con  $T \gg 1/V, \sqrt{M/k}$ . Esta cantidad será un indicador de la ocurrencia del *selftrapping*. Los resultados se muestran en figura 2.5. Vemos que para osciladores inicialmente *relajados*, la inercia finita de estos prácticamente no juega rol alguno en la aparición y ubicación de la transición de *selftrapping*, por al menos 5 órdenes de magnitud en  $M$ . Hay sólo una pequeña disminución de la no linealidad crítica al aumentar  $M$ . Contrariamente, para osciladores en un estado inicial *no-desplazado*, la transición desaparece cuando  $M$  excede 0.02 aproximadamente. Ya que la condición inicial *relajada* es la ‘natural’ para osciladores de pequeña masa, podemos

Figura 2.5: Dímero Semi-clásico: probabilidad promedio  $\langle P \rangle_T$  en el sitio inicialmente ocupado (vertical) versus no linealidad  $\lambda^2/k$  (horizontal) para diferentes masas de los osciladores. Las condiciones iniciales usadas para los osciladores son: *relajados* (izquierda) y *no-desplazados* (derecha). Usamos  $T = 200$ ,  $V = 1$  y  $k = 1$ .



concluir que la transición de *selftrapping* en DNLS es robusta ante efectos de inercia finita. Conclusiones similares se ha obtenido para el caso de un número finito de impurezas vibracionales embebidas en una cadena lineal[14].

### 2.3.4 Comparación con el Dímero Cuántico de Holstein

De acuerdo con la derivación que sigue la ecuación (2.3), el dímero DNLS debería describir el caso antiadiabático, con frecuencia muy altas para los osciladores del modelo de Holstein semiclásico. Sin embargo, comparando las figuras 1.4 y 2.4 podemos ver que esto no es así cuando los osciladores son tratados cuánticamente. Más aún, la ecuación DNLS pareciera describir la situación opuesta (adiabático) considerando tiempos  $T$  finitos, cuando los

canales desaparecen, y con condiciones iniciales de osciladores relajados (ver figura 1.6). Hemos visto en la sección precedente que es posible extender la validez del modelo DNLS hacia frecuencias pequeñas de los osciladores, bajo las mismas condiciones, es decir, DNLS puede describir *selftrapping* en el modelo semiclásico adiabático si consideramos osciladores inicialmente relajados. Además, como es bien sabido, el modelo semiclásico funciona mejor como descriptor del problema cuántico precisamente cerca del límite adiabático y para tiempo  $T$  finito[75]. Por lo tanto, como muestra este argumento, en la región adiabática, DNLS podría ser un descriptor cualitativo del modelo cuántico, al menos en lo que respecta a las propiedades de *selftrapping*.

Otros tratamientos cuasiclásicos para el dímero cuántico de Holstein han sido presentados en el artículo de Steib et al.[78], haciendo algunas comparaciones de las propiedades dinámicas y espectrales en el caso simétrico. También es valioso revisar el artículo de Salkola et al.[75].

## 2.4 Aspectos Universales del *Selftrapping* en DNLS

En esta sección consideraremos distintas redes mostrando que, para una excitación inicialmente localizada, la dinámica de autoatrapamiento es universal y depende principalmente de la magnitud de la no linealidad en el sitio inicial, el exponente de no linealidad y el número de coordinación y muy débilmente en otras características topológicas de las redes. Seguiremos la presentación hecha en el artículo [11]

Consideremos una extensión a la ecuación DNLS previamente usada:

$$i \frac{d C_{\mathbf{n}}}{d t} = \epsilon_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}} + V \sum_{\mathbf{m}}' C_{\mathbf{m}} + \chi_{\mathbf{n}} |C_{\mathbf{n}}|^{\alpha} C_{\mathbf{n}} \quad (2.9)$$

donde  $C_{\mathbf{n}}$  es la amplitud probabilidad de encontrar al electrón o excitación sobre el sitio  $\mathbf{n}$  de una red  $d$ -dimensional,  $\epsilon_{\mathbf{n}}$  es una energía de sitio,  $V$  es el elemento de matriz de transferencia (*overlap* o *hopping*),  $\chi_{\mathbf{n}}$  es el parámetro de no linealidad en el sitio  $\mathbf{n}$  y  $\alpha$  es el exponente de no linealidad. La



sumatoria en (2.9) está restringida sólo a primeros vecinos. Consideraremos valores positivos y negativos de los parámetros  $V$  y  $\chi$ .

El modelo DNLS convencional usado anteriormente corresponde a tomar  $\alpha = 2$  en la ecuación (2.9). La motivación de tomar un exponente de no linealidad arbitrario es poder simular gruesamente efectos no lineales en el potencial restaurador de los osciladores y en el acoplamiento electrón-fonón en los modelos tipo Holstein. En general, para estos casos tendremos una función de  $|C_n|$  en lugar de nuestro simplificado término con  $|C_n|^\alpha$  [4]. Aún con nuestra simple extensión podemos ‘simular’ casos de potenciales no lineales duros y blandos<sup>9</sup> para los osciladores del correspondiente modelo tipo Holstein. Valores del exponente  $\alpha > 2$  corresponderían a potenciales blandos mientras que para  $\alpha < 2$  el potencial restaurador sería duro.

Tal como antes la norma y la energía  $H$  son constantes de movimiento. Ahora

$$H = \sum_n \epsilon_n |C_n|^2 + V \sum'_{n,m} C_n^* C_m + \frac{1}{\alpha + 1} \sum_n \chi_n |C_n|^{2\alpha+2}$$

donde la sumatoria doble está restringida a primeros vecinos. Para un estado estacionario el valor de  $H$  es en general distinto del autovalor correspondiente.

Usando este modelo estudiaremos los estados ligados<sup>10</sup> que pueden sostener distintas redes con una impureza no lineal. También veremos la evolución de un electrón inicialmente localizado sobre uno de los sitios de redes que contienen una impureza no lineal o son homogéneamente no lineales. Nos interesa encontrar el valor de no linealidad crítico sobre el cual se pueden encontrar estados ligados y la no linealidad necesaria para producir *selftrapping* en diversas redes. Con esta intención se ha examinado el problema de una impureza no lineal embebida en una cadena lineal[87, 55] y en una red cuadrada[58].

<sup>9</sup>Un potencial duro crece más que el armónico al variar el desplazamiento del oscilador, por ejemplo  $U(x) = x^2 + \beta x^4$  con  $\beta > 0$ . Por su parte un potencial blando crece menos que el caso armónico al desplazar el oscilador.

<sup>10</sup>Estados estacionarios localizados por la impureza. La autoenergía de estos estados cae fuera de la banda de energía de la red cristalina. Usualmente cuando hablamos de estados ligados sólo nos referimos a los que caen bajo la banda. Por lo tanto uno o más de estos estados serán ‘estados fundamentales’ o de mínima energía.

Para la cadena, usando un *ansatz* apropiado o el formalismo de la función de Green[23] se puede obtener un diagrama de fase con el número de estados ligados como función del parámetro de no linealidad y el exponente  $\alpha$ . Para exponentes  $\alpha < 2$  existe sólo un estado ligado, cualquiera sea el la magnitud de la no linealidad, mientras que para exponentes  $\alpha > 2$  aparece una curva crítica separando una región de no linealidad pequeña, donde no existen estados ligados, y una región de no linealidad grande, donde hay 2 estados ligados. Justo en la curva crítica hay exactamente un estado ligado. La evolución temporal de una excitación inicialmente localizada muestra que es posible tener *selftrapping* abrupto para exponentes  $\alpha \gtrsim 2$ .

Para una impureza en una red cuadrada el diagrama de fase muestra dos regiones. En una de estas regiones no hay estados ligados mientras que en la otra encontramos dos de estos estados. Sobre la línea crítica que separa ambas regiones se tiene exactamente un estado ligado. Cuando tenemos 2 estados ligados, tanto aquí como en la cadena, uno de ellos incrementa su longitud de localización al aumentar el parámetro de no linealidad, mientras el otro estado se localiza aún más. El *selftrapping* es más abrupto, tanto en espacio como en tiempo, respecto al caso unidimensional.

Extenderemos los anteriores trabajos para incluir otras redes, en varias dimensiones. El trabajo será principalmente numérico y buscaremos características comunes a todas las redes tanto para la aparición de estados ligados como para el *selftrapping* ‘dinámico’.

Primero veamos algunas consideraciones de simetría: la transformación

$$(\epsilon_{\mathbf{n}}, V, \chi_{\mathbf{n}}) \rightarrow (-\epsilon_{\mathbf{n}}, -V, -\chi_{\mathbf{n}})$$

lleva la ecuación (2.9) a una ecuación para la variable complejo conjugada  $C_{\mathbf{n}}^*$ . Como resultado, la probabilidad por sitio  $|C_{\mathbf{n}}(t)|^2$  permanece invariante ante esta transformación, siempre que las condiciones iniciales sean también transformadas. Como trataremos con redes homogéneas con una sola impureza o completamente no lineales, tomamos  $\epsilon_{\mathbf{n}} = 0$  en lo que sigue. Para un estudio completo es suficiente considerar el parámetro  $\chi > 0$  y los dos posibles signos para  $V$ . Una simplificación extra es posible ya que la ecuación (2.9) es también

invariante ante el cambio

$$\begin{aligned} V &\rightarrow -V \\ C_{\mathbf{n}} &\rightarrow \prod_i (-1)^{n_i} C_{\mathbf{n}}, \end{aligned}$$

con  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots)$ , para todas las redes aquí consideradas, con excepción de la triangular. Exceptuando este último caso, podemos considerar ambos parámetros  $\chi_{\mathbf{n}}$  y  $V$  en la ecuación (2.9) como positivos.

### 2.4.1 Estados Ligados

Una fuerte correlación ha sido observada entre la existencia de estados ligados en redes no lineales y la capacidad de autoatrapar una excitación inicialmente localizada: la no linealidad crítica para autoatrapamiento es siempre mayor o igual que la necesaria para producir estados ligados. Comenzaremos mostrando que la no linealidad requerida para formar un estado ligado muestra aspectos universales. Usaremos el formalismo de funciones de Green[23], usado previamente en el mismo contexto<sup>11</sup> para el caso unidimensional[87, 55] y para una red cuadrada[58].

Consideremos el problema de encontrar los estados ligados de un electrón en una red  $d$ -dimensional y homogénea ( $\epsilon_{\mathbf{n}} = 0$ ,  $\forall \mathbf{n}$ ) que contiene una única impureza no lineal generalizada en el origen  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ . El hamiltoniano será

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1,$$

donde

$$\tilde{H}_0 = V \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}' |\mathbf{n}\rangle \langle \mathbf{m}|$$

es el hamiltoniano *tight-binding* usual con constante de *hopping*  $V$  sólo a primeros vecinos y

$$\tilde{H}_1 = \chi |C_0|^\alpha |\mathbf{0}\rangle \langle \mathbf{0}|$$

<sup>11</sup>Detalles adicionales del procedimiento aquí usado se encuentran en los artículos referidos.



corresponde a la perturbación debida a la impureza. Los vectores  $\{|\mathbf{n}\rangle\}$  representan estados electrónicos de Wannier<sup>12</sup>. Por conveniencia normalizamos todas las energías al semiancho de banda  $B$ , y definimos:  $z \equiv E/B$ ,  $H \equiv \tilde{H}/B$  y  $\gamma \equiv \chi/B$ . La función de Green adimensional

$$G = 1/(z - H)$$

puede ser formalmente expandida según[23]

$$G = G^{(0)} + G^{(0)}H_1G^{(0)} + G^{(0)}H_1G^{(0)}H_1G^{(0)} + \dots,$$

donde  $G^{(0)}$  es la función no perturbada ( $\gamma = 0$ ) y  $H_1 = \gamma|C_0|^\alpha |\mathbf{0}\rangle\langle\mathbf{0}|$ . La suma puede realizarse exactamente dando

$$G_{\mathbf{mn}} = G_{\mathbf{mn}}^{(0)} + \frac{\gamma |C_0|^\alpha G_{\mathbf{m0}}^{(0)} G_{\mathbf{0n}}^{(0)}}{1 - \gamma |C_0|^\alpha G_{\mathbf{00}}^{(0)}}. \quad (2.10)$$

donde  $G_{\mathbf{mn}} = \langle\mathbf{m}|G|\mathbf{n}\rangle$ . La energía de los estados ligados,  $z_b$  se obtiene de los polos de  $G_{\mathbf{mn}}$ , es decir, resolviendo  $1 = \gamma|C_0^{(b)}|^\alpha G_{\mathbf{00}}^{(0)}$ . Las amplitudes de los estados ligados  $C_{\mathbf{n}}^{(b)}$  se obtienen de los residuos de  $G_{\mathbf{mn}}(z)$  en  $z = z_b$ . En particular,  $|C_0^{(b)}|^2 = \text{Res}\{G_{\mathbf{00}}(z)\}_{z=z_b} = -G_{\mathbf{00}}^{(0)2}(z_b)/G_{\mathbf{00}}^{\prime(0)}(z_b)$ . Insertando esto en la ecuación de energía de los estados ligados obtenemos

$$1 = \frac{\gamma G_{\mathbf{00}}^{(0)\alpha+1}(z_b)}{[-G_{\mathbf{00}}^{\prime(0)}(z_b)]^{\alpha/2}}. \quad (2.11)$$

Los estados estacionarios que buscamos caen fuera de la banda de energía de la red cristalina, es decir  $|z_b| > 1$ . En esta región la función  $G_{\mathbf{00}}^{(0)}$  es estrictamente real y la ecuación (2.11) puede ser satisfecha.

Procedemos a resolver (2.11) numéricamente, usando las expresiones exactas para  $G_{\mathbf{00}}^{(0)}$  para varias redes[23, 39, 36]: Unidimensional (1-D), Cuadrada, Triangular, Cúbica Simple y redes de Bethe o ‘*Cayley trees*’ con conectividad  $K = 3, 5$  y  $100$ . Esto nos permite comparar distintas dimensionalidades,

<sup>12</sup>Estados localizados sobre el sitio  $\mathbf{n}$ . Consideramos sólo uno de estos estados por sitio.

número de coordinación<sup>13</sup>, longitud de los *loops* más cortos, etc. En general, dado un valor de  $\alpha$  habrá un valor mínimo de  $\chi$  bajo el cual no existen estados ligados. Justo en el valor de no linealidad crítico habrá exactamente un estado ligado y sobre él habrán dos. La excepción es la red 1-D, donde este panorama se da sólo para exponentes  $\alpha \geq 2$ , mientras que para exponentes menores existe siempre un estado ligado cualquiera sea el valor de  $\chi$  [87].

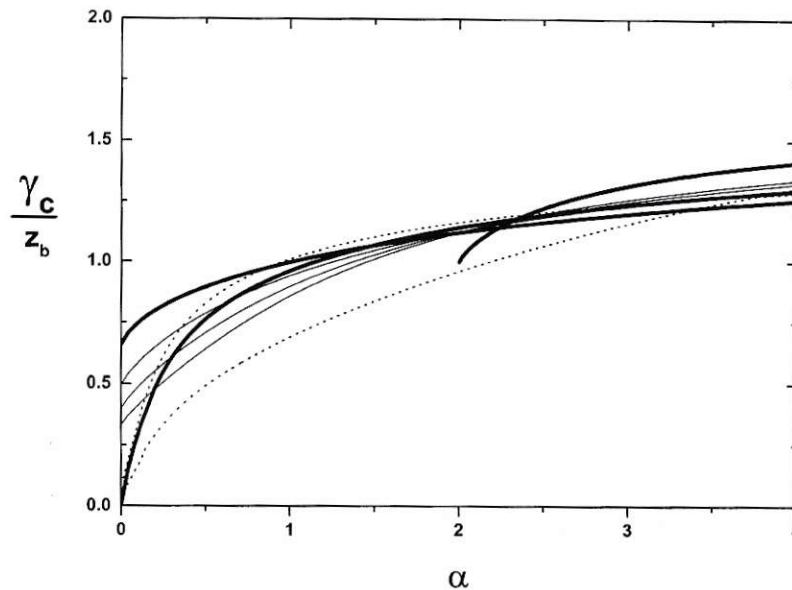


Figura 2.6: Nolinealidad mínima  $\gamma_c/z_b$  para formar un estado ligado en varias redes conteniendo una impureza no lineal. Líneas gruesas corresponden a redes 1-D, Cuadrada y Cúbica simple. Líneas delgadas para redes de Bethe con conectividad  $K = 3, 5$  y  $100$  en orden ascendente cerca de  $\alpha = 0$ . Líneas punteadas representan la red Triangular para  $\chi/V > 0$  (superior) y  $\chi/V < 0$  (inferior). Para el caso 1-D con  $\alpha < 2$  tenemos siempre un estado ligado para cualquier valor de no linealidad. Para el resto, hay dos estados ligados por encima de las curvas y ninguno por debajo de ellas. Justo en las curvas hay un estado ligado.

La figura 2.6 muestra la nolinealidad crítica  $\gamma_c$  necesaria para formar un estado ligado, normalizada por la energía de este estado, en términos del exponente de no linealidad  $\alpha$ , para todas las redes examinadas. Estas curvas

<sup>13</sup>Cantidad de primeros vecinos que tiene un sitio cualquiera en la red cristalina

son independientes del signo de  $(\chi/V)$ , excepto por las correspondientes a la red triangular, debido a la asimetría de su función de Green respecto a la variable de energía. En este caso tenemos dos curvas dependiendo de  $\text{sgn}(\chi/V)$ . Todas las curvas en la figura 2.6 caen dentro de una franja que se estrecha a medida que  $\alpha$  crece, convergiendo a una constante para  $\alpha \rightarrow \infty$ . Para calcular este valor límite resolvemos la ecuación (2.11) exactamente en dos casos: la red 1-D[87] y la red de Bethe en el límite de infinita conectividad<sup>14</sup>. En ambos casos obtenemos:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \left( \frac{\gamma_c}{z_b} \right) = e^{1/2} \sim 1.65 \quad (2.12)$$

Hemos corroborado numéricamente la validez de (2.12) para las otras redes para valores de  $\alpha$  grandes<sup>15</sup> sin desviación apreciable.

Notemos finalmente que la razón  $\gamma_c/z_b$  graficada en la figura 2.6 es igual a la razón entre las cantidades no normalizadas,  $\chi_c/E_b$ , que usaremos en la sección siguiente.

### 2.4.2 *Selftrapping* ‘dinámico’

Usando las mismas redes de la sección anterior investigaremos la capacidad que tiene cada una de ellas para retener un electrón que ha sido inicialmente localizado sobre un sitio de la red. Consideraremos dos situaciones: redes con una impureza no lineal y redes homogéneamente no lineales. En el primer caso el electrón está inicialmente sobre el sitio que contiene la impureza. Seguiremos la evolución de la función de onda del electrón para determinar si es atrapado o no en el sitio inicial. Variando el parámetro de no linealidad determinaremos un valor crítico para este parámetro, valor necesario para producir *selftrapping*. Este valor crítico es calculado para cada red y normalizado usando la autoenergía del primer estado ligado que surge al aumentar  $\chi$  desde cero<sup>16</sup>. El valor crítico así normalizado resulta ser prácticamente independiente del tipo de red,

<sup>14</sup>Corresponde a usar la función de Green de Hubbard[23]; el caso  $K = 100$  ya es prácticamente idéntico a este límite

<sup>15</sup>Usamos hasta  $\alpha \sim 10^3$  para la red Cuadrada y Cúbica y  $\alpha \sim 10^5$  para el resto.

<sup>16</sup>Esta es la autoenergía calculada en la sección precedente.



ya tengan éstas uno o todos sus sitios no lineales. Este resultado sugiere una cierta ‘universalidad’ para el fenómeno de *selftrapping* en redes *tight-binding*, pudiendo abarcar incluso redes desordenadas.

### Redes con una Impureza No-Lineal

Examinamos primero redes con sólo una impureza no lineal. Consideramos un electrón o excitación puesto inicialmente sobre el sitio con la impureza (  $C_{\mathbf{n}} = \delta_{\mathbf{n},0}$  ) y calculamos la no linealidad mínima requerida para un *selftrapping* abrupto. La evolución temporal viene dada por la ec. (2.9) con  $\epsilon_{\mathbf{n}} = 0$  y  $\chi_{\mathbf{n}} = \chi \delta_{\mathbf{n},0}$ . El método numérico usado es Runge-Kutta de cuarto orden, monitoreando la precisión a través de la conservación de la probabilidad total. Para evitar efectos de borde usamos una red autoexpansiva[61, 62, 58, 59, 60]: agregamos sitios en los bordes de la red cuando la función de onda del electrón llega hasta allí. Buscamos la presencia de una transición abrupta de *selftrapping* calculando la probabilidad en el sitio inicial promediada en tiempos largos, es decir,

$$P_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \int_0^T |C_0(t)|^2 dt, \quad |C_0(0)| = 1. \quad (2.13)$$

Típicamente,  $P_0$  es prácticamente nulo para valores del parámetro de no linealidad bajo un valor crítico  $\chi_c^{(dyn)}$  y la partícula escapa del sitio de impureza de forma balística. Esto se determina examinando el desplazamiento cuadrático medio para el electrón  $\langle u(t) \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{n}^2 |C_{\mathbf{n}}|^2$ . En este caso  $\langle u(t) \rangle \sim (Vt)^2$ . Para valores de no linealidad mayores que  $\chi_c^{(dyn)}$ , la probabilidad  $P_0$  permanece finita y aumenta con  $\chi$ , convergiendo a 1 para grandes valores de  $\chi$ . La porción no atrapada escapa al infinito también de manera balística, pero con menor ‘rapidez’  $\sqrt{\langle u(t) \rangle}/Vt$ . Así, examinando  $P_0$  podemos determinar el parámetro de no linealidad crítica  $\chi_c^{(dyn)}$  para *selftrapping* ‘dinámico’ (usualmente para  $P_0 \approx 1/2$ ).

Para determinada red y exponente  $\alpha$ , calculamos numéricamente el parámetro no lineal crítico  $\chi_c^{(dyn)}$  para *selftrapping* abrupto, y escalamos usando  $E_b$ , la magnitud de la energía con que aparece un estado ligado en el sistema.

Esta energía es la misma ( $z_b$ ) calculada en la sección previa para no linealidad crítica  $\gamma_c$  del problema estacionario, aunque ahora no está normalizada por el ancho de banda  $B$ . El estado ligado asociado a esta energía aparece para un valor de no linealidad  $\chi_c = B\gamma_c$  menor que  $\chi_c^{(dyn)}$ , es decir ya existe cuando surge el *selftrapping* ‘dinámico’. La figura 2.7 muestra la razón  $\chi_c^{(dyn)}/E_b$  para todas las redes examinadas, para varios valores del exponente  $\alpha$  que dan lugar a *selftrapping* abrupto (para  $\alpha < 1$ , el *selftrapping* no es abrupto). Vemos que, para el amplio rango de geometrías y dimensionalidades involucrado, esta no linealidad crítica (dinámica) depende poco del tipo de red y aumenta monótonicamente con el exponente de no linealidad. La tabla 2.1 muestra la razón entre este parámetro crítico ‘dinámico’  $\chi_c^{(dyn)}$  y el valor crítico calculado previamente para formar un estado ligado  $\chi_c$ , para varios valores del exponente  $\alpha$ . Una estimación del valor de  $\chi_c^{(dyn)}$  puede obtenerse usando la expresión

$$\chi_c^{(dyn)} \sim B \sqrt{\alpha},$$

donde  $B$  es el semiancho de banda. Esta expresión se encuentra tomando el límite de  $\alpha$  grandes en el caso de una impureza en el modelo 1-D y el correspondiente a la función de Green de Hubbard<sup>17</sup>. También en la tabla 2.1 se muestra que esta estimación gruesa es razonablemente buena y puede usarse como una cota mínima en todos los casos considerados para bajos valores de  $\alpha$ . Esto muestra que, en el régimen donde el *selftrapping* abrupto tiene lugar ( $\alpha \geq 1$ ), los parámetros más relevantes son el valor de la no linealidad en el sitio de la impureza y el número de coordinación de la red, incluido en el ancho de banda  $B$ . El resto de las características topológicas son de importancia secundaria. En todos los casos, con excepción de la red Triangular, la no linealidad crítica es independiente del signo de  $\chi$ . Para la red Triangular notamos que  $\chi_c^{(dyn)}/E_b$  cambia un poco con el signo de  $\chi$ . Esto tiene sus raíces en la asimetría de la función de Green no perturbada  $G_{00}^{(0)}$  ante un cambio de signo de su argumento[36], relacionado con la falta de invariancia

<sup>17</sup>Corresponde al límite de infinita conectividad en una red de Bethe. Ver el libro de Economou [23].

de las ecuaciones de movimiento (2.9), descrita anteriormente.

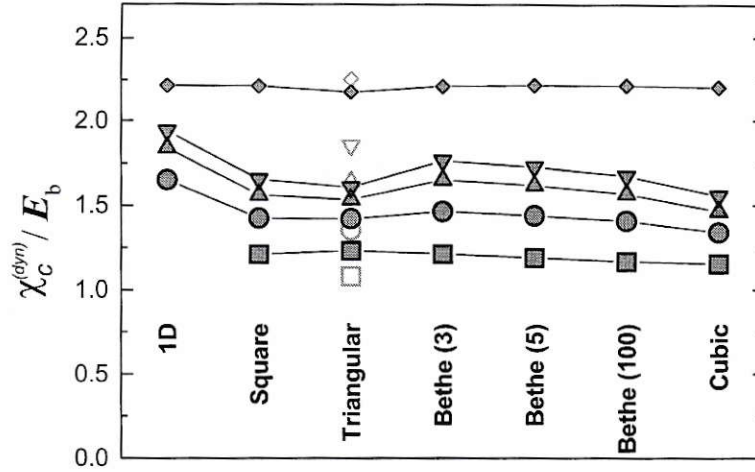


Figura 2.7: Nolinealidad crítica ‘dinámica’  $\chi_c^{(dyn)}$  para *selftrapping* en redes con una impureza, normalizada por la energía  $E_b$  del primer estado ligado que surge al aumentar  $\chi$  desde cero. Los valores para el exponente de nolinealidad son  $\alpha = 1, 2, 3, 4$  de abajo hacia arriba. La curva superior (límite) corresponde a  $\alpha = 1000$ . Los símbolos huecos para la red Triangular corresponden al caso  $\chi/V < 0$ .

El incremento de  $\chi_c^{(dyn)}$  con  $\alpha$  es esperado en DNLS pues como  $|C_n|^2 \leq 1$  el factor  $|C_n|^\alpha$  del término no lineal decrece al aumentar el valor de  $\alpha$ . Para compensar este efecto debemos aumentar el parámetro de nolinealidad  $\chi$  si queremos lograr *selftrapping*. Además, en el límite continuo, aumentar  $\alpha$  es equivalente a subir la dimensionalidad<sup>18</sup> del sistema[46, 68]; esto a su vez aumenta el número de coordinación efectivo, haciendo difícil atrapar la excitación; de aquí la necesidad de nolinealidades mayores. Notemos además que para todas las redes el valor de  $\chi_c^{(dyn)}$  es siempre mayor que  $\chi_c$  (ver tabla 2.1), confirmando la conjetura sobre la necesidad de un estado estacionario extra localizado como precursor del *selftrapping* ‘dinámico’. Sin embargo, la carencia de principio de superposición hace difícil establecer formalmente la conexión observada entre el problema dinámico y estacionario en DNLS.

<sup>18</sup>Puede verse de  $\chi_c^{(dyn)} \sim B \sqrt{\alpha} \sim 2 d \sqrt{\alpha}$ , para muchas redes  $d$ -dimensionales.



### Redes Completamente No-Lineales

Recalculamos ahora todos los valores críticos dinámicos, usando esta vez redes completamente no-lineales ( $\epsilon_n = 0$  y  $\chi_n = \chi$ ,  $\forall n$ ) y las mismas condiciones iniciales ( $C_n = \delta_{n,0}$ ). El panel derecho de la tabla 2.1 muestra la razón entre la no-linealidad crítica dinámica para redes completamente no-lineales  $\chi_c^{(dyn)}(NL)$  y para su respectiva red con sólo una impureza no-lineal  $\chi_c^{(dyn)}(imp)$ . Los valores críticos son prácticamente idénticos en ambos casos (excepto para  $\alpha = 1$  en todas las redes y  $\alpha = 2$  en la red 1-D, donde no hay *selftrapping* abrupto, haciendo que  $\chi_c^{(dyn)}$  no esté definido con precisión). Esta similaridad se debe a que una vez conseguido el *selftrapping*, casi toda la probabilidad se mantiene en el sitio inicial, lo cual produce por conservación de la norma, una muy baja probabilidad en los restantes sitios de la red, volviendo despreciable su contribución no-lineal: se han vuelto lineales para los efectos del *selftrapping* y de esta forma volvemos al problema de una impureza. El mismo argumento debiera valer para redes desordenadas. Mientras mayor sea  $\alpha$ , más cerca estará el sistema del caso de una impureza no-lineal. Esto queda ilustrado por los valores límites en la tabla 2.1 para  $\alpha$  grandes, donde el parámetro crítico es igual para ambos casos.

Una situación similar puede encontrarse en otros modelos, como el modelo cuántico de cristal molecular de Holstein, donde la interacción es también *on-site* y proporcional a la amplitud de probabilidad en cada sitio. Para este caso la condición para la formación del pequeño polarón (línea de *selftrapping*), masa efectiva, correlaciones electrón-fonón y otras propiedades polarónicas podrían mostrar características universales como las encontradas aquí para DNLS[72, 71, 12]. Por ejemplo, el acoplamiento necesario para formar un pequeño polarón es prácticamente el mismo para una cadena muy corta (dímero) y para una más larga (32 sitios) como se mostró en la sección 1.2.1 (ver figura 1.2).

Las soluciones localizadas que encontramos tienen cierta relación con los modos localizados intrínsecos o '*breathers discretos*' que existen en sistemas de osciladores anarmónicos acoplados[77, 81, 49, 7, 28, 52] y otros sistemas no-lineales, incluyendo DNLS. Estos *breathers* parecen exhibir el mismo tipo de características 'universales' o dimensión-independientes[51]. En nuestro caso

Red	Exponente de Nolinealidad $\alpha$														
	1	2	3	4	1000	1	2	3	4	1	2	3	4	1000	
1-D	-	1.65	1.40	1.37	1.34	(1.25)	1.17	1.30	1.37	(1.52)	(1.3)	1.08	1.02	1.00	
Cuadrada	1.26	1.25	1.26	1.27	1.34	1.30	1.21	1.18	1.16	(0.98)	1.05	1.01	1.00	1.00	
Cúbica Simple	1.16	1.20	1.22	1.24	1.34	1.24	1.09	1.03	1.00	(1.15)	1.02	1.00	1.00	1.00	
Triang.															
$\chi/V > 0$	1.32	1.39	1.41	1.42	1.35	1.12	1.06	1.12	1.18	(1.07)	1.04	1.00	1.00	1.00	
$\chi/V < 0$	1.22	1.22	1.24	1.25	1.34	1.34	1.22	1.17	1.14	(1.25)	1.04	1.01	1.00	1.00	
Bethe															
$K = 3$	1.41	1.31	1.31	1.32	1.34	1.26	1.19	1.21	1.22	(1.26)	1.06	1.01	1.00	1.00	
$K = 5$	1.33	1.28	1.30	1.3	1.35	1.25	1.17	1.18	1.18	(1.16)	1.03	1.01	1.00	1.00	
$K = 100$	1.24	1.25	1.27	1.28	1.34	1.24	1.15	1.13	1.12	(0.99)	1.00	1.00	1.00	1.00	
	$\chi_c^{(dyn)}/\chi_c$					$\chi_c^{(dyn)}/B\sqrt{\alpha}$				$\chi_c^{(dyn)(NL)}/\chi_c^{(dyn)(imp)}$					

Tabla 2.1: Nolinealidad crítica ‘dinámica’ en distintas redes *tight-binding*.

**Panel Izquierdo:** razón entre el parámetro de nolinealidad crítico para *selftrapping* ‘dinámico’  $\chi_c^{(dyn)}$  y el valor mínimo de nolinealidad para formar un estado ligado  $\chi_c$ . **Panel Central:** razón entre  $\chi_c^{(dyn)}$  y la estimación gruesa dada por  $B\sqrt{\alpha}$  (para la red Triangular usamos  $B = 3V$  para  $\chi/V > 0$  y  $B = 6V$  en caso contrario). **Panel Derecho:** razón entre la nolinealidad crítica para *selftrapping* ‘dinámico’ en una red completamente nolineal y en una red con una única impureza. Valores entre paréntesis denotan casos donde el *selftrapping* no es abrupto y son por lo tanto, aproximados.

particular, tenemos *single-breathers*[37, 38] y es posible estudiar numéricamente el problema de la universalidad usando algoritmos standard[15, 28, 52] para determinar el ‘acoplamiento’ (*hopping*  $V$ ) crítico entre los sitios sobre el cual los *breathers* dejan de existir o ser estables. Esta procedimiento saca ventaja del concepto de límite anticontínuo de MacKay y Aubry[49]. Sin embargo, creo que es también posible un estudio analítico detallado desde este punto de vista para el caso DNLS. Estos estudios, tanto analíticos como numéricos, están actualmente en desarrollo.

Resumiendo, en esta sección hemos mostrado que es posible caracterizar las propiedades de *selftrapping* de múltiples redes con diferentes geometrías y dimensionalidad, en términos de un único parámetro, la energía con que surge un estado ligado para el problema de una impureza (o el producto  $B\sqrt{\alpha}$  para estimaciones rápidas). Gruesamente hablando, es posible mantener una excitación localizada o autoatrapada cuando el parámetro de nolinealidad  $\chi$  es

levemente mayor que esta energía del estado ligado. Esta caracterización es satisfactoria para el problema de una impureza y para sistemas homogéneamente no lineales y podría ser también válido para redes desordenadas. Probablemente cualquier modelo con interacción *on-site* o de muy corto alcance y algún tipo de soluciones localizadas, mostrará estas características comunes relacionada con la existencia o formación de estos estados localizados. Esta caracterización teórica puede ser muy útil en aplicaciones prácticas o trabajo experimental. Por ejemplo, permite estimar la reducción en la no linealidad crítica necesaria para atrapar una excitación al pasar de una configuración tridimensional a una bi o unidimensional. También, el carácter local del atrapamiento no lineal sugiere que la adición de desorden sólo tendrá consecuencias para la porción ‘radiada’ o no atrapada de la excitación.

En el capítulo de conclusión que sigue se discutirá en perspectiva el trabajo de esta parte de la Tesis centrada en el modelo DNLS. Veremos y comentaremos también sobre algunas posibles aplicaciones y extensiones a este trabajo.



# Conclusión

Hemos estudiado un par de modelos relativamente genéricos que muestran claramente el fenómeno de autolocalización. Presentamos el trabajo en el contexto de física de sólidos aunque sugerimos apreciaciones desde otros puntos de vista como bioquímica u óptica. El autoatrapamiento de electrones u otras excitaciones tiene importantes consecuencias en las propiedades de transporte en sólidos. Nuestros sistemas pueden o no sustentar autoatrapamiento y en general consideramos variaciones en los parámetros relevantes tratando de determinar valores críticos que marquen transiciones entre estas dos situaciones. Estas transiciones podrían ser experimentalmente notables y muy útiles desde el punto de vista práctico, si fuera posible controlar los parámetros adecuados. Por ejemplo, podrían construirse interruptores ópticos con fibras no lineales o inducir superconductividad o transiciones metal-aislador.

Los modelos que hemos utilizado son modelos cuánticos para redes con un electrón o excitación, tratados en la aproximación *tight-binding*. En la primera parte de la tesis trabajamos con el modelo de Holstein, que considera fonones tipo Einstein y una interacción o acoplamiento electrón-fonón y ha sido tradicionalmente usado para estudiar polarones pequeños. En ese contexto lo hemos reestudiado centrándonos en los efectos de asimetrías y anarmonicidad de los osciladores cuánticos sobre el autoatrapamiento o formación de un polarón pequeño. Este estudio fue hecho en sistemas pequeños, principalmente en un dímero o modelo de dos sitios donde es posible investigar muchos detalles. El resultado principal en sistemas asimétricos es la existencia de múltiples situaciones resonantes donde es posible la deslocalización o paso del electrón de un sitio al otro. Esta deslocalización es posible aún para acoplamientos fuertes aunque en escalas de tiempo muy grandes. Tenemos en realidad un polarón

pequeño ‘saltando’ lentamente de un sitio al sitio vecino. Para situaciones no resonantes y acoplamiento fuerte este paso o *tunneling* es totalmente suprimido, en una situación de real y completo autoatrapamiento para toda escala de tiempo. Al considerar osciladores cuánticos anármonicos en dímeros simétricos la situación es cualitativamente similar al caso de osciladores armónicos pero ahora es necesario un acoplamiento mayor para lograr la formación de un polarón pequeño. El electrón parece ganar movilidad respecto al caso de osciladores armónicos del modelo de Holstein usual. Hemos considerado también cadenas infinitas con unas pocas impurezas vibracionales tipo Holstein incluidas en ellas. Este estudio fue de carácter exploratorio. Revisamos algunas configuraciones interesantes *a priori* con un electrón inicialmente localizado en un sitio de la cadena siguiendo numéricamente su evolución temporal. Encontramos una esperada localización para interacciones fuertes, además de resonancias que facilitan el escape del electrón desde el sitio inicial. Estas resonancias, efecto netamente cuántico, son del mismo carácter que las encontradas para el dímero y la explicación para ellas surge fácilmente de un análisis perturbativo desde el límite anticontínuo o de *hopping* nulo.

En la segunda parte de la tesis consideramos un modelo gobernado por la ecuación de Schrödinger No Lineal Discreta (DNLS). Corresponde esencialmente a una red *tight-binding* con un potencial no lineal. Establecimos una posible conexión con el modelo de Holstein a través de una aproximación semi-clásica y comparamos ambos modelos para el caso del dímero. Sugerimos que al menos una comparación cualitativa es posible para osciladores adiabáticos o de baja frecuencia. Una conexión clara y definitiva está pendiente. Estudiamos además el surgimiento de autoestados localizados y la transición de autoatrapamiento para múltiples redes de diversas geometrías en varias dimensiones. Consideramos casos con una impureza no lineal y redes homogéneamente no lineales. Encontramos características comunes a todas estas redes, más precisamente, los valores críticos necesarios para encontrar autoestados localizados son prácticamente los mismos para todas las redes al normalizarlos adecuadamente. Lo mismo sucede con la no linealidad crítica necesaria para producir *selftrapping*. Gruesamente podemos decir que habrá *selftrapping* en una red si la no linealidad es mayor que  $B\sqrt{\alpha}$ , donde  $\alpha$  es el exponente de no linealidad



para un modelo DNLS más general y  $B$  es el semiancho de banda, que depende esencialmente del número de primeros vecinos en la red. Esta ‘universalidad’ es útil en la práctica para estimaciones de no linealidad crítica en nuevos sistemas tanto teórica como experimentalmente.

Hemos investigado un amplio rango de valores para los parámetros con la intención de mantener el carácter genérico de ambos modelos. La idea original era concluir el trabajo de tesis con una exploración de posibles aplicaciones prácticas o experimentos relevantes, calculando algunas cantidades medibles en sistemas adecuados. Esta conexión con la realidad quedó inconclusa pero llegamos a un buen punto del cual partir para establecerla. Existe además mucho trabajo experimental ya realizado en el contexto de polarones. En el caso del modelo de Holstein, la frecuencia de los osciladores y el acoplamiento electrón-fonón puede efectivamente variar mucho según pensemos en cristales moleculares, semiconductores o polímeros, por dar ejemplos. Cada sitio puede corresponder a una molécula compleja siendo sus grados de libertad vibracionales internos los importantes. El *hopping* o matriz de transferencia también puede variar mucho entre sistemas, estableciendo así escalas de tiempo muy distintas. Ya se ha pensado en poner a prueba experimental algunos resultados para dímeros simétricos[67, 20, 21] y asimétricos[32]. En este último caso, cada unidad de un cristal molecular orgánico (PTCDA) podría modelarse como un sistema de dos sitios asimétricos. Las excitaciones serían una mezcla de estados moleculares y de estados de transferencia de carga, acoplándose a vibraciones moleculares. Resultados para cadenas largas o sistemas bi o tri-dimensionales han sido testeado desde los 50’s[6].

Aunque el modelo DNLS ha tenido más importancia teórica que experimental, como modelo cualitativo para procesos de selftrapping, también es posible escoger sus parámetros para describir situaciones reales. Es usado así en óptica no lineal y en bioquímica. Una importante ejemplo en óptica no lineal es la construcción de un interruptor completamente óptico, con evidentes aplicaciones tecnológicas. En bioquímica es interesante tratar de describir la transferencia energética en biomoléculas en el contexto establecido por Davidov[17].

Hay trabajo inconcluso y preguntas abiertas en cada sección de esta tesis. Resumo aquí algunas de las más interesantes para mi en este momento con la



intención de entusiasmar a más de alguno que pueda conluiras<sup>19</sup>.

**Sistemas pequeños.** En pequeñas cadenas se puede estudiar el efecto de las condiciones de borde en el *selftrapping* y en las resonancias vistas en un dímero. Configuraciones abiertas o tipo anillo o incluso sitios agrupados formando un *cluster* 3-D pueden ser de interés experimental. Podrían calcularse algunas cantidades medibles como susceptibilidades, respuesta dieléctrica o niveles energéticos para estudios espectroscópicos. Un problema interesante en DNLS es la creación de un prototipo ‘teórico’ para un *switch* óptico usando fibras o guías de onda no lineales. El desafío es encontrar el tipo adecuado de no linealidad, posiblemente variable en tiempo o espacio, para obtener una respuesta óptima del sistema.

**Efectos anarmónicos.** Es interesante continuar la investigación sobre los cambios en la formación y comportamiento de polarones cuando se consideran osciladores anarmónicos o interacciones electrón-fonón más complejas que las del modelo de Holstein. Gran parte de la teoría de polarones se basa en considerar potenciales armónicos para los osciladores. Efectos anarmónicos podrían ser importantes aunque al parecer sólo dan lugar a cambios cuantitativos. Hay que investigar con detención potenciales ‘blandos’, en particular algunos que modelen sistemas reales.

**Redes de mayor tamaño.** Algunas ideas de lo que es posible hacer en cadenas con impurezas se delineó en la última sección del capítulo 1. Redes 2-D y 3-D son posibles de investigar pero es mucho más difícil numéricamente.

**Conexión Holstein  $\leftrightarrow$  DNLS.** Aún no es clara la relación exacta entre el modelo de Holstein y la ecuación DNLS. La relación con una ecuación DNLS independiente del tiempo se conoce desde los '50 (Holstein).

**Breathers discretos.** El modelo DNLS soporta *breathers discretos* y desde esta perspectiva se puede revisar los aspectos universales del *selftrapping*. Esto es sólo un comienzo, hay mucho más que se puede hacer

<sup>19</sup>En la sección 1.3.2 hay algunos detalles extra sobre trabajo a futuro en el contexto dado por el modelo de Holstein

con *breathers*. Toda red anarmónica es capaz de sustentar estos ‘modos intrínsecos localizados’, soluciones que afectan desde procesos ‘microscópicos’ hasta la termodinámica de estas redes.

**Transferencia energética.** El problema de la transferencia de energía, u otra excitación localizada, entre dos sitios de una red con poca pérdida es un problema de mucha relevancia en bioenergética. Es probable que mecanismos polarónicos o no lineales como los estudiados en esta tesis puedan modelar el efecto de transferencia dirigida entre un *donante* y un *receptor*.

**Sistemas con más electrones.** En sistemas con más electrones se puede producir una interacción efectiva atractiva electrón-electrón que da lugar a la formación de pares ligados, v.g. bipolarones. Esta interacción es mediada por los fonones como en el mecanismo que forma pares de Cooper en superconductividad BCS. Pueden producirse notables efectos colectivos como inestabilidad de Peierls u ondas de densidad de carga (CDW) y superconductividad. De hecho, un modelo importante en superconductividad de alta temperatura crítica es el que considera bipolarones como los portadores de carga que ‘condensan’ a un estado superconductor al bajar la temperatura.

**Conexión con la realidad.** Como ya mencionamos, la conexión con la realidad para ambos modelos ha sido sólo débilmente explorada. Con conexión con la realidad me refiero tanto a posibles aplicaciones como a observaciones experimentales de resultados teóricos. Está pendiente el cálculo de cantidades medibles en sistemas adecuados. Las más inmediatas y promisorias son densidad de estados y niveles energéticos medibles espectroscópicamente, resistividad, potencia termoeléctrica, movilidad de Hall y otras relacionadas con el transporte electrónico y energético. La dependencia de estas cantidades con la temperatura es importante pues puede dejar en evidencia regímenes de validez para los modelos y servir para determinar donde los efectos producidos por soluciones localizadas son relevantes. Los materiales de aplicación directa son muy variados: cristales

moleculares tanto orgánicos como inorgánicos, cristales iónicos (NaCl, KCl), variados óxidos (MgO, BaO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>2</sub>), semiconductores, etc, principalmente para efectos polarónicos, además de polímeros (poliacetileno y polithiophene), biomoléculas (proteínas, ADN), superconductores de alta temperatura crítica (cupratos cerámicos YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>) y materiales ópticos no lineales (AlGaAs, PTCDA, NTCDA).

Las perspectivas son apasionantes.

---



# Bibliografía

- [1] M. J. Ablowitz and J. J. Ladik, *J. Math. Phys.* **17** (1976), 1011.
- [2] A. S. Alexandrov, V.V. Kabanov, and D. K. Ray, *From electron to small polaron: An exact cluster solution*, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 9915–9923.
- [3] A. S. Alexandrov and N. Mott, *Polarons & bipolarons*, World Scientific, London, 1995.
- [4] R. E. Amritkar and V. M. Kenkre, *Nature of transitions in augmented discrete nonlinear Schrödinger equations*, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 6306–6311.
- [5] P. W. Anderson, *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, *Phys. Rev.* **109** (1958), 1492–1505.
- [6] J. Appel, *Polarons*, *Solid State Physics* (H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, eds.), vol. 21, Academic Press, 1967, pp. 193–391.
- [7] S. Aubry, *Breathers in nonlinear lattices: Existence, linear stability and quantization*, *Physica D* **103** (1997), 201–250.
- [8] S. Aubry, G. Kopidakis, A. M. Morgante, and G. Tsironis, *Analytic conditions for targeted energy transfer between nonlinear oscillators or discrete breathers*, enviado a *Physica B*. Resultados respecto a estos efectos (‘targeted energy transfer’) en DNLS han sido comunicados privadamente por G. Tsironis.
- [9] A. Bikaki, N. K. Voulgarakis, S. Aubry, and G. P. Tsironis, *Energy relaxation in discrete nonlinear lattices*, *Phys. Rev. E* **59** (1999), 1234–1237.
- [10] D. Brown, B. West, and K. Lindenberg, *Davidov solitons: New results at variance with standar deviations*, *Phys. Rev. A* **33** (1986), 4110–4120.

- 
- [11] C.A. Bustamante and M.I. Molina, *Universal features of selftrapping in nonlinear tight-binding lattices*, Phys. Rev. B **62** (2000), 15287–15290, eprint: cond-mat/9910279.
- [12] M. Capone, S. Ciuchi, and C. Grimaldi, *The small polaron crossover: comparison between exact results and vertex correction approximation*, Europhys. Lett. **42** (1998), 523–528, también cond-mat/9710122 y 9812195.
- [13] M. Capone, W. Stephan, and M. Grilli, *Small-polaron formation and optical absorption in Su-Schrieffer-Heeger and Holstein models*, Phys. Rev. B **56** (1997), 4484–4493.
- [14] D. Chen, M. I. Molina, and G. P. Tsironis, *Non-adiabatic non-linear impurities in linear hosts*, J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993), 8689–8702.
- [15] Ding Chen, S. Aubry, and G. P. Tsironis, *Breather mobility in discrete  $\phi^4$  nonlinear lattices*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 4776–4779.
- [16] P. L. Christiansen, Yu. B. Gaididei, M. Johansson, and K. Ø. Rasmussen, *Stabilization of nonlinear excitations by disorder*, Phys. Rev. B **56** (1997), 14407–.
- [17] P. L. Christiansen and A. C. Scott (eds.), *Davidov's soliton revisited: Self-trapping of vibrational energy in proteins*, NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, vol. 243, Plenum Press, New York, 1991.
- [18] E. Dagotto, *Correlated electrons in high-temperature superconductors*, Rev. Mod. Phys. **66** (1994), 763–840.
- [19] P. K. Datta and K. Kundu, *Time evolution of models described by a one-dimensional discrete nonlinear Schrödinger equation*, Phys. Rev. B **53** (1996), 14929–14935.
- [20] E. V. L. de Mello and J. Ranninger, *Dynamical properties of small polarons*, Phys. Rev. B **55** (1997), 14872–14885.
- [21] ———, *Quasiparticle properties of small polarons and bipolarons*, Phys. Rev. B **58** (1998), 9098–9103.
- [22] W.D. Deering and M.I. Molina, *Power Switching in Hybrid Coherent Couplers*, IEEE J. Quantum Electron. **33** (1997), 336–340, ver referencias aquí incluidas.
- [23] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 1 ed., Springer Series in Solid State Physics, vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
-

- [24] J.C. Eilbeck, P.S. Lomdahl, and A.C. Scott, *The discrete self-trapping equation*, *Physica D* **16** (1985), 318–338.
- [25] D. Emin, *Icosahedral boron-rich solids*, *Physics Today* **40** (enero, 1987), no. 1, 55–62.
- [26] ———, *Small polarons*, *Physics Today* **35** (junio, 1982), no. 6, 34–40.
- [27] D. Emin and C. F. Hart, *Phonon-assisted hopping of an electron on a Wannier-Stark ladder in a strong electric field*, *Phys. Rev. B* **36** (1987), 2530–2546.
- [28] S. Flach and C. R. Willis, *Discrete breathers*, *Phys. Reports* **295** (1998), 181–264.
- [29] Yu. B. Gaididei, D. Hendriksen, P. L. Christiansen, and K. Ø. Rasmussen, *Stationary states of the two-dimensional Schrödinger model with disorder*, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 3075–3081.
- [30] B. C. Gupta and P. A. Sreeram, *Dynamics of an electron in finite and infinite one-dimensional systems in the presence of an electric field*, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 4358–4363.
- [31] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, *Solitons in conducting polymers*, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988), 781–850.
- [32] M. H. Hennessy, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr., and A. Girlando, *Vibronic structure of PTCDA stacks: the exciton-phonon-charge-transfer dimer*, *Chem. Phys.* **245** (1999), 199–212.
- [33] D. Hennig and G. P. Tsironis, *Wave transmission in nonlinear lattices*, *Phys. Rep.* **307** (1999), 333–432.
- [34] T. Holstein, *Studies of polaron motion. part I: The molecular-crystal model*, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8** (1959), 325–342.
- [35] ———, *Studies of polaron motion. part II: The “small” polaron*, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8** (1959), 343–389.
- [36] Tsuyoshi Horiguchi, *Lattice Green’s functions for the triangular and honeycomb lattices*, *J. Math. Phys.* **13** (1972), 1411–1419.
- [37] M. Johansson and S. Aubry, *Existence and stability of quasiperiodic breathers in the discrete nonlinear Schrödinger equation*, *Nonlinearity* **10** (1997), 1151–1178.



- [38] M. Johansson, S. Aubry, Y. Gaididei, P. Christiansen, and K. Ø. Rasmussen, *Dynamics of breathers in discrete nonlinear Schrödinger models*, Physica D **119** (1998), 115–124.
- [39] G. S. Joyce, *Lattice Green function for the simple cubic lattice*, J. Phys. A **5** (1972), L65–L68.
- [40] G. Kalosakas and S. Aubry, *Polarobreathers in a generalized Holstein model*, Physica D **113** (1998), 228–232.
- [41] G. Kalosakas, S. Aubry, and G.P. Tsironis, *Polaron solutions and normal-mode analysis in the semiclassical Holstein model*, Phys. Rev. B **58** (1998), 3094–3104.
- [42] V. M. Kenkre, *What do polarons owe to their harmonic origins?*, Physica D **113** (1998), 233–241.
- [43] V. M. Kenkre and D.K. Campbell, *Self-trapping on a dimer: Time-dependent solutions of a discrete Schrödinger equation*, Phys. Rev. B **34** (1985), 4959–1961.
- [44] V.M. Kenkre and G.P. Tsironis, *Nonlinear effects in quasielastic neutron scattering: Exact line-shape calculation for a dimer*, Phys. Rev. B **35** (1987), 1473–1484.
- [45] E. W. Laedke, K. H. Spatchek, V. K. Mezentsev, S. L. Musher, I. V. Ryzhenkova, and S. K. Turitsyn, *Instability of two-dimensional solitons in discrete systems*, JETP Lett. **62** (1995), 677.
- [46] E. W. Laedke, K. H. Spatchek, and S. K. Turitsyn, *Stability of discrete solitons and quasicollapse to intrinsically localized modes*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 1055–1059.
- [47] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **3** (1933), 664.
- [48] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Disordered electronic systems*, Rev. Mod. Phys. **57** (1985), 287–337.
- [49] R. S. Mackay and S. Aubry, *Proof of existence of breathers for time-reversible or Hamiltonian networks of weakly coupled oscillators*, Nonlinearity **7** (1994), 1623–1643.
- [50] G. Mahan, *Many-Particle Physics*, 2nd ed., Physics of Solids and Liquids, Plenum Press, New York, 1993.

- [51] P. Maniadis and G. Tsironis, *Breathers and mass impurities*, no publicado, 1999.
- [52] J. L. Marín, *Modos Intrínsecos Localizados en Redes No Lineales*, Ph.D. thesis, Universidad de Zaragoza, 1997, próximamente disponible en <http://www.ma.hw.ac.uk/~jose/research/phdthesis> y <http://wanda.unizar.es/> (buscar en las publicaciones del grupo).
- [53] J. L. Marín, S. Aubry, and L. M. Floría, *Intrinsic localized modes: Discrete breathers. Existence and linear stability*, *Physica D* **113** (1998), 283–292.
- [54] V.K. Mezentsev, S. L. Musher, I. V. Ryzhenkova, and S. K. Turitsyn, *Two-dimensional solitons in discrete systems*, *JETP Lett.* **60** (1994), 829.
- [55] M. I. Molina, *Generalized nonlinear impurity embedded in a linear lattice*, *Topics in Theoretical Physics (Sao Paulo)* (V. C. Aguilera-Navarro, D. Galetti, B. M. Pimentel, and L. Tomio, eds.), ITF, 1995.
- [56] ———, *Transport of localized and extended excitations in a nonlinear Anderson model*, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 12547.
- [57] M. I. Molina, J. A. RöSSLer, and G. P. Tsironis, *Quantum vibrational impurity embedded in a one-dimensional chain*, *Phys. Lett. A* **234** (1997), 59–63.
- [58] M.I. Molina, *Nonlinear impurity in a square lattice*, *Phys. Rev. B* **60** (1999), 2276–2280.
- [59] ———, *Self-trapping on a generalized nonlinear tetrahedron*, *Mod. Phys. Lett. B.* **13** (1999), 225–232.
- [60] ———, *Selftrapping dynamics in two-dimensional nonlinear lattices*, *Mod. Phys. Lett. B.* **13** (1999), 837–847.
- [61] M.I. Molina and G.P. Tsironis, *Absence of Localization in a Nonlinear Random Binary Alloy*, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 464–467.
- [62] ———, *Disorder in the discrete nonlinear Schrödinger equation*, *Int. J. of Mod. Phys. B.* **9** (1995), 1899–1932.
- [63] N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 2 ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [64] T. Pang, *An introduction to computational physics*, Cambridge University Press, 1997.

- [65] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1992.
- [66] S. Raghavan, A. R. Bishop, and V. M. Kenkre, *Quantum versus semiclassical description of selftrapping: Anharmonic effects*, Phys. Rev. B **59** (1999), 9929–9932.
- [67] J. Ranninger and U. Thibblin, *Two-site polaron problem: Electronic and vibrational properties*, Phys. Rev. B **45** (1992), 7730–7738.
- [68] J. Juul Rasmussen and K. Rypdal, *Physica Scripta* **33** (1986), 481.
- [69] K. Ø. Rasmussen, S. Aubry, A. R. Bishop, and G. P. Tsironis, *Discrete nonlinear Schrödinger breathers in a phonon bath*, Eur. Phys. J. B **15** (2000), 169.
- [70] A. H. Romero, D. Brown, and K. Lindenberg, *Converging towards a practical solution of the Holstein molecular crystal model*, J. Chem. Phys. **109** (1998), 6540.
- [71] ———, *Effect of dimensionality and anisotropy on the Holstein polaron*, Phys. Rev. B **60** (1999), 14080–14091.
- [72] ———, *Polaron effective mass, band distortion, and self-trapping in the Holstein molecular-crystal model*, Phys. Rev. B **59** (1999), 13728–13740.
- [73] ———, *Self-trapping line of the Holstein molecular crystal model in one dimension*, Phys. Rev. B **60** (1999), 4618–4623.
- [74] R. Roncaglia and G. Tsironis, *The anti-integrable limit of the Holstein model with a nonlinear phonon hamiltonian: Localization properties*, Physica D **113** (1998), 318–325.
- [75] M. I. Salkola, A. R. Bishop, V. M. Kenkre, and S. Raghavan, *Coupled quasiparticle-boson systems: The semiclassical approximation and discrete nonlinear Schrödinger equation*, Phys. Rev. B **52** (1995), R3824–R3827.
- [76] A. C. Scott, *A generalized discrete self-trapping equation*, Physica Scripta **42** (1990), 257.
- [77] A. J. Sievers and S. Takeno, *Intrinsic localized modes in anharmonic crystals*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 970–973.



- [78] R. Steib, J. L. Schoendorff, H. J. Korsch, and P. Reineker, *Quantum-mechanical and quasiclassical dynamics of coupled quasiparticle-boson systems*, Phys. Rev. B **57** (1998), 6534–6547.
- [79] W. Stephan, *Single-polaron band structure of the Holstein model*, Phys. Rev. B **54** (1996), 8981–8984.
- [80] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Solitons in polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. **42** (1979), 1698–1701.
- [81] S. Takeno, K. Kisoda, and A. J. Sievers, Prog. Theor. Phys. Suppl. **94** (1988), 242.
- [82] G. P. Tsironis, Ph.D. thesis, University of Rochester, 1986.
- [83] ———, *Dynamical domains of a nondegenerate nonlinear dimer*, Phys. Lett. A **173** (1993), 381–385.
- [84] ———, *Dynamical studies of the discrete nonlinear Schrödinger equation*, Series of Scientific Monographies: “Mathematics and Fundamental Applications” (ERASMUS European Interuniversity Cooperation Programme), 1994.
- [85] G. P. Tsironis and S. Aubry, *Slow relaxation phenomena induced by breathers in nonlinear lattices*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 5225–5228.
- [86] G. P. Tsironis, A. R. Bishop, A. V. Savin, and Zolotaryuk, *Dependence of thermal conductivity on discrete breathers in lattices*, Phys. Rev. E **60** (1999), 6610–6613.
- [87] G. P. Tsironis, M. I. Molina, and D. Hennig, *Generalized nonlinear impurity in a linear chain*, Phys. Rev. E **50** (1994), 2365–2368.
- [88] N.K. Voulgarakis and G.P. Tsironis, *Stationary and dynamical properties of polarons in the anharmonic Holstein model*, por aparecer en Phys. Rev. B (2001).
- [89] Y. Zolotaryuk, P. L. Christiansen, and J. Juul Rasmussen, *Polaron dynamics in a two-dimensional anharmonic Holstein model*, Phys. Rev. B **58** (1998), 14305–14319.

