

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INESTABILIDAD ESTRUCTURAL EN UN SISTEMA
UNIDIMENSIONAL DE BOSONES

Tesis para optar al
grado de Magister en
Ciencias Físicas.

Patrocinante: Dr. David Gottlieb B.

Oswaldo Maldonado Arbogast
(1988)



Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

INFORME DE APROBACION DE

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato:

OSVALDO MALDONADO ARBOGAST

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias Físicas

Patrocinante de Tesis:

Dr. David Gottlieb B.

Comisión informante de Tesis:

Jaime Rössler B.

Dr. Luis Moraga J.

Dr. Miguel Lagos I.





a Tigre

AGRADECIMIENTOS

A mi profesor guía por patrocinar la tesis. A Jaime Roessler por sus valiosos comentarios e indicaciones. A Omar Riquelme y al personal del ciclotrón por apoyarme en mis labores como funcionario. A Erika Lang por ayudarme con mis responsabilidades domésticas.



RESUMEN

En este trabajo se estudia la ocurrencia de una inestabilidad estructural debido a la interacción librón-fonón. Esta interacción entre bosones produce una transición semejante a la transición de Peierls, con la diferencia de que la fase sin deformar se encuentra bajo la temperatura crítica, y la fase deformada sobre la temperatura crítica.

INDICE

1) Introducción	1
1.- La Transición de Peierls	6
2.- La Transformación de Bogoliubov	21
3.- El Modelo	29
4.- La Termodinámica	46
5.- Dispersión de neutrones sobre la cadena	53
6.- Conclusiones	60
7.- Referencias	62

INTRODUCCION:

El ejemplo más conocido de inestabilidad estructural en una dimensión es la transición de Peierls, que consiste en una deformación de la estructura periódica de un cristal, inducida por la interacción entre los electrones del cristal y las oscilaciones de los átomos de la cadena unidimensional. Peierls (1), en un intento de justificar la existencia de metales con estructura distinta a la estructura hexagonal o la de cuerpo-centrado, demostró que era posible encontrar una cadena unidimensional de átomos idénticos con una periodicidad distinta a la de todos los átomos equiespaciados. Más aún demostro que un metal unidimensional irremediabilmente sufre una distorsión cuyo vector de onda es $2k_f$ donde k_f es el vector de onda de Fermi. Durante algún tiempo este fenómeno permanecio dentro del terreno de la especulación pues no se conocían materiales unidimensionales; y la teoría, como lo señala el propio Peierls en su libro, está considerada en el contexto de una aproximación adiabática (1) que no siempre es válida para el caso de un metal. Otra objeción sería que tenía el modelo era el conocido teorema de que no puede existir una ordenación de largo alcance en un sistema unidimensional donde las interacciones son de corto alcance (7,8).

En 1962 resurgió el interés por los materiales unidimensionales debido a la síntesis de sales de TCNQ (tetracianoquinodimetano) (2). Estos componentes orgánicos poseen propiedades que los identifican como

materiales unidimensionales. Poco después Little (3) sugirió la posibilidad de sintetizar un superconductor unidimensional y esto motivó algunos estudios teóricos y experimentales para analizar las propiedades metálicas de estos compuestos orgánicos.

En 1973 se encontró un pico de conductividad aparentemente divergente (4) en uno de los compuestos orgánicos, a saber en el TTF-TCNQ. Más tarde se comprobó que este pico era en realidad finito (5), pero esto no impidió que se desatara un gran interés en estos materiales en busca de un superconductor.

En 1975, mediante experimentos de dispersión de rayos X y dispersión de neutrones, se encontró evidencia concluyente de la ocurrencia de una distorsión de Peierls en el compuesto orgánico TTF-TCNQ (6). Así la transición de Peierls se convierte en un ejemplo más de una teoría no exacta que predice un resultado correcto.

En el primer capítulo de esta tesis presentamos en forma detallada la teoría de Peierls para el caso de una cadena unidimensional de átomos iguales. El problema es esencialmente el mismo tratado originalmente por Peierls, pero usando un formalismo más moderno (19) y simplificando al máximo para retener sólo lo fundamental.

Los materiales reales distan de ser una cadena de átomos iguales, y en realidad son cadenas de moléculas. El TTF-TCNQ por ejemplo consiste en cadenas de moléculas planas paralelas entre sí (9,10,11). Los grados de libertad por lo tanto son más que en el caso de una cadena de átomos.

Aparte de los movimientos del centro de masa de las moléculas a lo largo de la cadena, existen otros grados de libertad, por ejemplo vibraciones intramoleculares y rotaciones. Estos grados de libertad también pueden interactuar con los electrones y generar un fenómeno similar a la transición de Peierls. Morawitz (12), estudió la interacción de los electrones con rotaciones de las moléculas alrededor de uno de sus ejes, las que bautizó como libraciones y a su cuantización la llamó librones. En su trabajo encontró que la interacción libron-electrón daba lugar a una transición de Peierls semejante a la conocida transición inducida por la interacción fonón-electrón. Mas tarde Gutfreund y Weger (13) reafirmaron el concepto de librones al proponer que la interacción libron-electrón sería el mecanismo responsable del comportamiento de la resistividad en función de la temperatura observado en el TTF-TCNQ.

Cabe entonces preguntarse qué sucede al acoplarse los fonones con los librones. Es posible encontrar una transición estructural inducida por dicha interacción? El propósito de la presente tesis es dar respuesta a esta cuestión. La respuesta resulta ser afirmativa; se encuentra una inestabilidad estructural pero con una particularidad inesperada. Mientras en el caso de Peierls, la fase distorsionada se observa bajo la temperatura crítica y la fase no distorsionada sobre la temperatura crítica, en el caso de interacción fonón-librón ocurre justamente al revés.

Para estudiar la interacción libron-fonón, se propuso un modelo simplificado, donde las moléculas planas representadas por rectángulos están unidas entre ellas por resortes formando una cadena (ver fig 3.1).

Experimentos con dispersión inelástica de neutrones (14) muestran que la mayoría de las curvas de relación de dispersión, asociadas a distintos grados de libertad son planas. Es por esto que Gutfreund y Weger asocian las libraciones con alguna de estas curvas planas. El modelo propuesto en este trabajo es consistente con lo anterior ya que la frecuencia de las libraciones resulta ser independiente del vector de onda. En el mismo trabajo de Mook (14) se muestran las curvas de dispersión para los fonones, que también son consistentes con nuestro modelo.

Lo que no es muy consistente con la realidad en nuestro modelo, es la suposición de que la frecuencia de los librones es mucho mayor que la de los fonones. La frecuencia de los librones Ω_0 según los experimentos es aproximadamente $5 \cdot 10^{12}$ Hz y la frecuencia de los fonones acústicos ω_k varía entre 0 (para $k=0$) y $2 \cdot 10^{12}$ (para $k=2\pi/a$ donde a es el parámetro de red). La relación entre la frecuencia de los librones y de los fonones es entonces en promedio 1:5, relación que no es satisfactoriamente grande como para confiar en la aproximación adiabática usada en el tratamiento del problema. A pesar de todo idealizamos el modelo y hacemos esta aproximación, con la esperanza de que fenomenológicamente se llegue al mismo resultado que un cálculo más exacto. Hacemos notar sin embargo, que el tratamiento es válido para cualquier otro sistema en que se quiera estudiar la interacción entre los modos ópticos y modos acústicos; y en otros sistemas, por ejemplo cristales moleculares (15), es posible encontrar diferencias mayores en las frecuencias de los distintos modos.

El segundo capítulo describe en forma general y detallada el

formalismo matemático para resolver el problema planteado por el modelo. Se estudia en este capítulo la transformación canónica conocida como transformación de Bogoliubov (18) para bosones. Este estudio constituye una base no sólo para resolver nuestro problema, sino que cualquier otro en que haya interacción entre bosones.

En el tercer capítulo se plantea y resuelve el modelo. La termodinámica del sistema se analiza por separado en el capítulo siguiente.

En el último capítulo describimos el experimento de dispersión de neutrones e indicamos lo que se espera medir según las predicciones de nuestro modelo.

LA TRANSICION DE PEIERLS

Estudiaremos en este capítulo un modelo simple en el que ocurre la transición de Peierls (1). Consideraremos una cadena unidimensional de átomos iguales. Los átomos están equiespaciados y la distancia entre ellos la llamamos a . Además los átomos están unidos por resortes y se pueden desplazar de su posición de equilibrio.

Supondremos que los electrones están fuertemente ligados a cada átomo de la red y que podemos tratar el sistema perturbativamente alrededor de estados localizados. Fijemos nuestra atención en uno de los átomos de la cadena y rotulemos este átomo con el índice i . La función de onda asociada al electrón localizado en este sitio será $\langle x|i \rangle = u_n(x-x_i)$ donde $u_n(x)$ es la función de onda atómica, x_i es la posición del i -ésimo átomo y n es un índice que rotula los estados atómicos. En este punto haremos una hipótesis más para simplificar el ejemplo, y esta es que el estado fundamental es no degenerado y que los estados excitados están lo suficientemente distanciados de manera que sea muy improbable que el electrón se encuentre en alguno de estos niveles de energía. Con esta suposición adicional podemos eliminar el índice n de los $u(x)$. La energía de este estado fundamental atómico la llamaremos E_0 .

Precisemos un poco mejor lo que se entiende por estado localizado. Con estado localizado se quiere decir que la función de onda $u(x)$ es esencialmente nula excepto cerca del origen. Para que nuestra

aproximación sea buena, se requiere que la superposición entre funciones de onda correspondientes a átomos distintos sea pequeña, es decir

$$\int u^*(x-x_i) u(x-x_j) dx \ll 1 \quad (i \neq j) \quad (1.1)$$

Mientras más alejados estén los sitios i y j , menor la será superposición entre las funciones de onda localizadas en cada sitio.

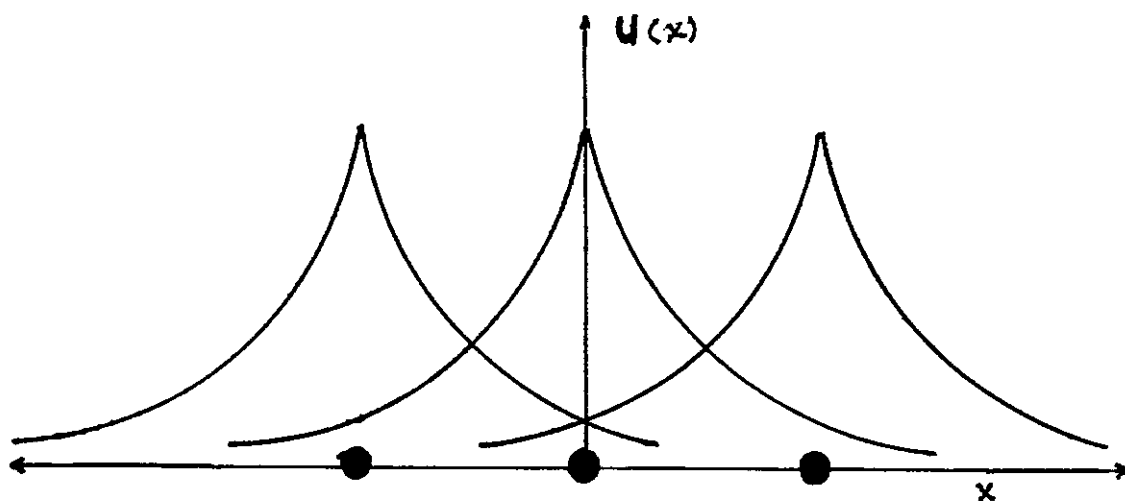


Fig. 1.1: Funciones de onda localizadas

Si se calcula el promedio de una función, por ejemplo

$$\int u^*(x-x_i) V(x) u(x-x_j) dx \quad (1.2)$$

también a medida que i se aleje de j , el valor será cada vez menor ya que la superposición entre los u será menor. En nuestro caso sólo consideraremos no nulos promedios a primeros vecinos.

Cambienos de notación y llamemos $|i\rangle$ al estado correspondiente a la

función de onda $u(x-x_1)$. Dos estados $|i\rangle$ y $|j\rangle$ no son ortogonales a menos que la función de onda decrezca muy rápido o los sitios i y j estén lo suficientemente alejados como para que la superposición u "overlap" entre las funciones de onda sea despreciable. Supondremos que el overlap a primeros vecinos es pequeño y que a segundos vecinos es despreciable.

Definimos pues nuevos estados que llamaremos estados cuasilocalizados $|i^{\prime}\rangle$, que se construyen ortogonalizando la base $|i\rangle$.

$$|i^{\prime}\rangle = |i\rangle - |i+1\rangle\langle i+1|i\rangle \quad (1.3)$$

Verifiquemos ortogonalidad:

$$\begin{aligned} \langle i^{\prime}|j^{\prime}\rangle &= \langle i|j\rangle - \langle i|j+1\rangle\langle j+1|j\rangle - \langle i|i+1\rangle\langle i+1|j\rangle + \\ &\quad \langle i+1|j+1\rangle\langle i|i+1\rangle\langle j+1|j\rangle \end{aligned}$$

En la presente aproximación descartaremos todos los términos que contengan promedios a segundos vecinos o más de un promedio a primeros vecinos.

Observemos que si i y j son más distantes que segundos vecinos, podemos despreciar todos los términos.

$$\text{Si } i=j \text{ entonces } \langle i^{\prime}|j^{\prime}\rangle = \langle i^{\prime}|i^{\prime}\rangle = \langle i|i\rangle = 1$$

Por último, si i y j son primeros vecinos, digamos $j=i+1$, tenemos

$$\begin{aligned} \langle i^{\prime}|j^{\prime}\rangle &= \langle i^{\prime}|i+1^{\prime}\rangle = \langle i|i+1\rangle - \langle i|i+2\rangle\langle i+2|i+1\rangle - \langle i|i+1\rangle\langle i+1|i+1\rangle \\ &= \langle i|i+1\rangle - \langle i|i+2\rangle\langle i+2|i+1\rangle - \langle i|i+1\rangle \\ &= -\langle i|i+2\rangle\langle i+2|i+1\rangle \end{aligned}$$

Este último término también es de orden superior por lo que concluimos

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.4)$$

Estos estados cuasilocalizados forman entonces una mejor base para diagonalizar el Hamiltoniano.

El Hamiltoniano del sistema para un electrón se puede escribir como

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_1 V(x-x_1) \quad (1.5)$$

donde V es el potencial iónico. La suma se extiende a todos los átomos de la cadena, la cual supondremos cerrada sobre sí misma.

En nuestra base de estados cuasilocalizados, los elementos de matriz del Hamiltoniano son simplemente

$$H_{ij} = \langle i|H|j \rangle = \langle i|H|j \rangle - \langle i|H|j+1 \rangle \langle j+1|i \rangle - \langle j+1|H|i \rangle \langle i|j+1 \rangle \quad (1.6)$$

Descartando los términos que involucran una integral a segundos vecinos o dos integrales a primeros vecinos, nos damos cuenta que los elementos de matriz no despreciables son los diagonales y los inmediatamente cercanos a la diagonal, es decir

$$H_{ii} = \langle i|H|i \rangle = \langle i|H|i \rangle \quad (1.7)$$

$$H_{i+1} = H_{i+1}^* = \langle i|K|i+1\rangle - \langle i|i+1\rangle\langle i+1|K|i+1\rangle \quad (1.8)$$

Definamos ahora los operadores c_i^\dagger y c_i , operadores de creación y aniquilación de un electrón cuasilocalizado en el sitio i . Estos operadores son operadores fermiónicos por lo tanto satisfacen las relaciones de anticonmutación

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (1.9)$$

Al introducir muchas partículas, debemos pasar al espacio de Fock, trabajando allí en la representación de número. El Hamiltoniano asociado a (1.5), pasa a ser

$$K = \sum_i [H_{11} c_i^\dagger c_i + H_{11+1} (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1})] \quad (1.10)$$

Si la cadena estuviera perfectamente equiespaciada, los elementos de matriz definidos en (1.7) y (1.8) serían una constante pues todos los sitios serían equivalentes. Pero si el espaciado de la cadena no es uniforme, el valor de estos elementos será distinto según el sitio.

Supongamos que distorsionamos levemente la cadena en forma periódica, con período igual al doble del período de la red. Esto es, desplazar sitio por medio los átomos hacia la derecha en una magnitud Δ , y el resto de los átomos en la misma magnitud hacia la izquierda.

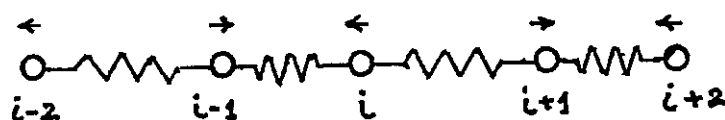


Fig. 2: Dimerización de la cadena

En la cadena dimerizada de esta manera, la posición del átomo del sitio l es

$$x_l = l \cdot a + (-1)^l \Delta \quad (1.11)$$

Calculemos los elementos de matriz para esta cadena perfectamente dimerizada

$$H_{ll} = \langle l | \mathcal{H} | l \rangle = \langle l | p^2/2m + V(x-x_l) | l \rangle + \sum_{j \neq l} \langle l | V(x-x_j) | l \rangle \quad (1.12)$$

El primer término es simplemente E_0 pues corresponde al promedio del Hamiltoniano atómico. El segundo término lo expandiremos a primer orden en Δ .

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq l} \langle l | V(x-x_j) | l \rangle &= \sum_{j \neq l} \int u^*(x-x_j) V(x-x_j) u(x-x_j) dx \\ &= \sum_{j \neq l} \int u^*(x) V(x-(x_l-x_j)) u(x) dx \\ &= \sum_{j \neq l} \langle 0 | V(x-(x_j-x_l)) | 0 \rangle \end{aligned}$$

Reemplazando (1.11) en esta última ecuación tenemos

$$\sum_{j \neq l} \langle l | V(x-x_j) | l \rangle = \sum_{j \neq l} \langle 0 | V(x - (j-l)a - \Delta[(-1)^j - (-1)^l]) | 0 \rangle$$

y haciendo un cambio de índices $l=j-l$ queda

$$\sum_{j \neq 1} \langle l | V(x-x_j) | l \rangle = \sum_{l \neq 0} \langle 0 | V(x - l a - \Delta(-1)^l [(-1)^l - 1]) | 0 \rangle$$

Expandimos ahora esta expresión a primer orden

$$\sum_{j \neq 1} \langle l | V(x-x_j) | l \rangle = \sum_{l \neq 0} \langle 0 | V(x-l a) | 0 \rangle + 2\Delta(-1)^l \sum_{l \text{ impar}} \langle 0 | V'(x-l a) | 0 \rangle$$

y tenemos finalmente que

$$H_{11} = \gamma_0 + \Delta(-1)^1 \beta_0 \quad (1.13)$$

donde

$$\gamma_0 = E_0 + \sum_{l \neq 0} \langle 0 | V(x-l a) | 0 \rangle \quad (1.14)$$

y

$$\beta_0 = 2 \sum_{l \text{ impar}} \langle 0 | V'(x-l a) | 0 \rangle \quad (1.15)$$

Este último término se anula si el potencial tiene simetría de inversión pues en tal caso V' será antisimétrico y en la suma los términos con igual valor absoluto de l se anularán de a pares.

Similarmente, el otro elemento de matriz

$$H_{11+1} = \langle l | X | l+1 \rangle - \langle l | l+1 \rangle \langle l+1 | X | l+1 \rangle$$

se transforma en

$$H_{11+1} = \gamma_1 - S_1 \gamma_0 + \Delta(-1)^1 (\beta_1 - S_1 \beta_0) \quad (1.16)$$

donde

$$\gamma_1 = S_1 E_0 + \sum_{l \neq 0} \langle 0 | V(x - l a) | 1 \rangle \quad (1.17)$$

$$S_1 = \langle 0 | 1 \rangle \quad (1.18)$$

y

$$\beta_1 = 2 \sum_{l \neq 0} \langle 0 | V(x - l a) \frac{d}{dx} | 1 \rangle + 2 \sum_{l \text{ impar}} \langle 0 | V'(x - l a) | 1 \rangle \quad (1.19)$$

Introducimos ahora los operadores de destrucción y creación en el espacio k .

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j c_j e^{i k j a} \quad (1.20a)$$

$$c_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j c_j^\dagger e^{-i k j a} \quad (1.20b)$$

Estos operadores destruyen y crean un electrón con momentum k respectivamente y cumplen las reglas de anticonmutación de operadores fermiónicos

$$\{c_k, c_q^\dagger\} = \delta_{kq} \quad (1.21)$$

Inversamente, se verifica que

$$c_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k e^{-i k j a} \quad (1.22a)$$

$$c_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k^\dagger e^{i k j a} \quad (1.22b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_j H_{jj} \frac{1}{N} \sum_{kq} c_k^\dagger c_q e^{-i(k-q)ja} \\ & + \sum_j H_{jj+1} \frac{1}{N} \sum_{kq} c_k^\dagger c_q [e^{i(k-q)ja} e^{-iqa} + e^{i(k-q)ja} e^{ika}] \quad (1.23) \end{aligned}$$

Reemplazando (13) y (16) en (23) y recordando el hecho de que

$$\frac{1}{N} \sum_j e^{i(k-q)ja} = \delta_{kq}$$

resulta

$$\mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_k \Delta_k c_k^\dagger c_{k+\pi/a} \quad (1.24)$$

donde

$$\epsilon_k = \gamma_0 + 2(\gamma_1 - S_1 \gamma_0) \cos(ka) \quad (1.25)$$

y

$$\Delta_k = \Delta[\beta_0 + 2i(\beta_1 - \beta_0 S_1) \sin(ka)] \quad (1.26)$$

En el caso de no haber deformación, $\Delta_k=0$ y el Hamiltoniano sería diagonal obteniéndose una banda definida por la ecuación (25) y que corresponde al resultado conocido como la aproximación de "tight binding" (16,17). En la figura se muestra la forma de la banda en el esquema de zona reducida

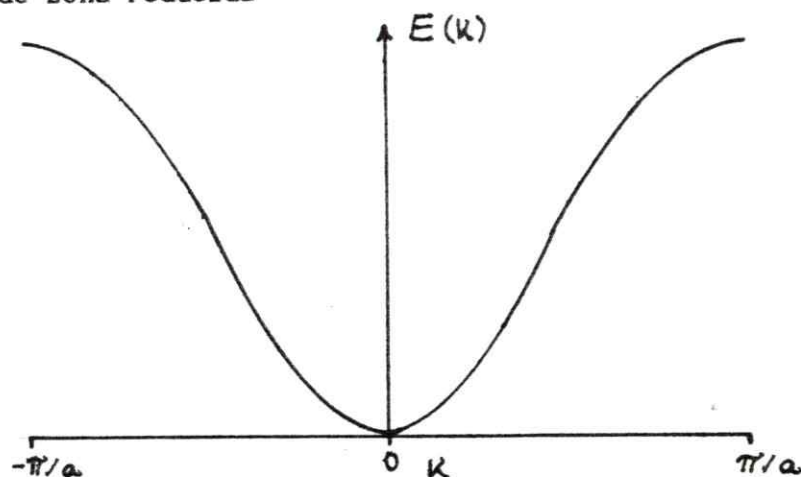


Fig. 3 Banda de la cadena no deformada

Pasamos ahora a un esquema de zona reducida con $k \in [-\pi/2a, \pi/2a]$ y reescribimos (24) como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_k \epsilon_{k+\pi/a} c_{k+\pi/a}^\dagger c_{k+\pi/a} \\ & + \sum_k \Delta_k c_k^\dagger c_{k+\pi/a} + \sum_k \Delta_{k+\pi/a} c_{k+\pi/a}^\dagger c_k \end{aligned} \quad (1.27)$$

Para diagonalizar este Hamiltoniano definimos los siguientes operadores

$$b_k = \alpha_k c_k + \beta_k c_{k+\pi/a} \quad (1.28)$$

α_k y β_k son escalares que han de escogerse de manera tal que el Hamiltoniano sea diagonal en términos de los nuevos operadores. Es decir buscaremos α_k y β_k tales que

$$\mathcal{H} = \sum_k E_k b_k^\dagger b_k$$

Además de que los b_k y b_k^\dagger respeten las mismas reglas de anticonmutación de los c_k , a saber

$$[b_k, b_q^\dagger] = \delta_{kq} \quad (1.29)$$

Calculemos el conmutador

$$\begin{aligned} [b_k, \mathcal{H}] &= \left[b_k, \sum_q E_q b_q^\dagger b_q \right] = \sum_q E_q [b_k, b_q^\dagger b_q] \\ &= \sum_q E_q b_q \delta_{kq} = E_k b_k = E_k (\alpha_k c_k + \beta_k c_{k+\pi/a}) \end{aligned} \quad (1.30)$$

En el último paso hemos usado la relación (29) y la identidad

$$[A, BC] = [A, B]C - B[A, C]$$

Por otro lado el mismo conmutador se puede escribir en términos de los c_k , a partir de (27) y (28) obteniéndose

$$[D_k, X] = \alpha_k (\epsilon_k c_k + \Delta_{k+\pi/a} c_{k+\pi/a}) + \beta_k (\epsilon_{k+\pi/a} c_{k+\pi/a} + \Delta_k c_k) \quad (1.31)$$

Comparando esta expresión con (30) se tiene

$$(\alpha_k \epsilon_k + \beta_k \Delta_k) c_k + (\alpha_k \Delta_{k+\pi/a} + \beta_k \epsilon_{k+\pi/a}) c_{k+\pi/a} = E_k \alpha_k c_k + E_k \beta_{k+\pi/a} \quad (1.32)$$

Igualando los coeficientes en c_k y $c_{k+\pi/a}$, y observando que $\Delta_{k+\pi/a} = \Delta_k^*$ podemos deducir la ecuación matricial

$$\begin{pmatrix} \epsilon_k & \Delta_k \\ \Delta_k^* & \epsilon_{k+\pi/a} \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

Esta es una ecuación de autovalores cuya solución para E_k es:

$$E_k^\pm = \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_{k+\pi/a}) \pm \frac{1}{2} \left[(\epsilon_k - \epsilon_{k+\pi/a})^2 + 4|\Delta_k|^2 \right]^{1/2} \quad (1.34)$$

Para entender el significado de este espectro, consideraremos primero el caso en que $|\Delta_k| \ll |\epsilon_k - \epsilon_{k+\pi/a}|$. Si se cumple esta condición tenemos que

$$E_k^+ = \max(\epsilon_k, \epsilon_{k+\pi/a}) \quad (1.35a)$$

$$E_k^- = \min(\epsilon_k, \epsilon_{k+\pi/a}) \quad (1.35b)$$

En el caso opuesto, en que $|\epsilon_k - \epsilon_{k+\pi/a}| \ll |\Delta_k|$, lo cual ocurre cuando $k \approx \pi/2a$, se tiene que

$$E_k^\pm = \epsilon_{\pi/2a} \pm |\Delta_k| \quad (1.36)$$

En la figura 4 se observan las bandas E_k^\pm para el caso en que $\Delta_k = 0$ y para el caso $|\Delta_k| \neq 0$. La zona de Brillouin se ha reducido a la mitad ya que la periodicidad ha aumentado al doble al dimerizarse la cadena. Se puede observar que la dimerización no tiene efecto salvo para k muy cerca de $\pi/2a$, donde se produce una brecha o "gap". El tamaño de la brecha es $2|\Delta_k|$.

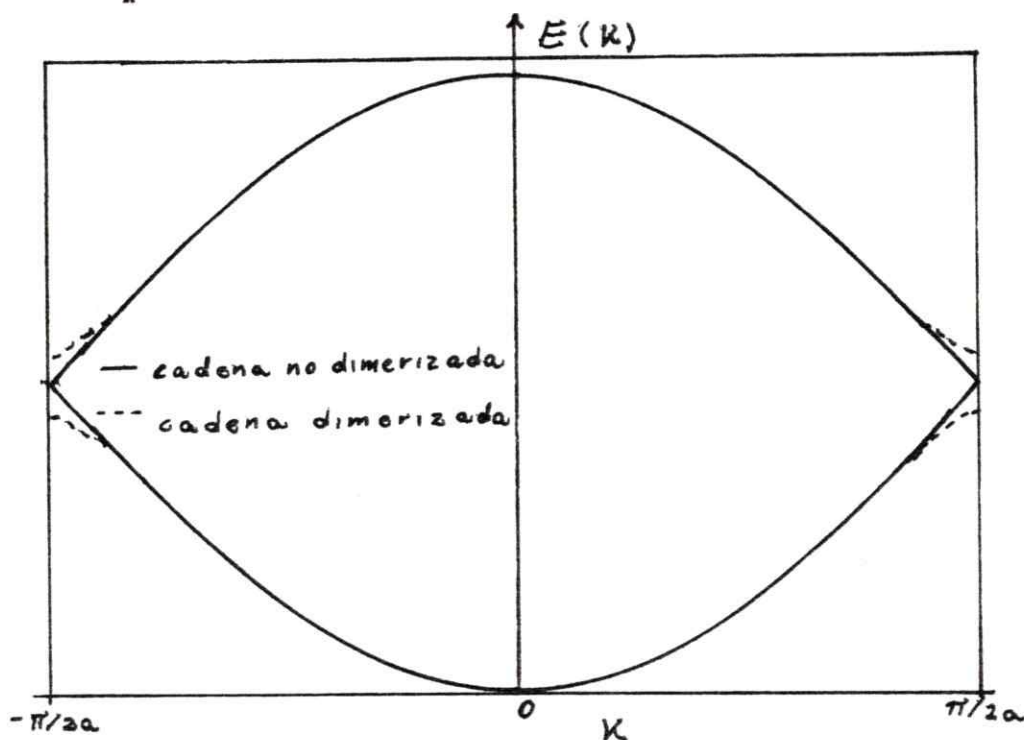


Fig. 4 Bandas de energía con y sin deformación

Hasta ahora sabemos que al dimerizarse la cadena, se abre una brecha en $k = \pi/2a$. Si esta situación fuese favorable para el sistema de electrones, es decir si esto contribuye a disminuir la energía del sistema, esperaremos que la cadena se dimerice espontáneamente.

Para saber si la situación es favorable basta considerar el nivel de Fermi. Si el nivel de Fermi se encuentra por sobre el punto donde se

abre la brecha, los electrones que estan por encima de la brecha subirán su energía y los que estan debajo bajaran su energía en la misma cantidad dando como resultado que la energía total de los electrones no se afecta con la distorsión. Similarmente si el nivel de Fermi se encuentra muy por debajo de la brecha, no habrá ningun electron que aumente o disminuya su energía.

En cambio, si la brecha coincide con el límite de la distribución de Fermi, los electrones que estan por debajo de la brecha bajarán su energía y los estados que estan sobre la brecha estarán desocupados. En este caso habrá una disminución neta en la energía total de los electrones favoreciendose asi la deformación. La deformación se favorecerá entonces cuando $k_{fermi} = \pi/2a$ que es el caso de un electrón por átomo y un estado atómico no degenerado. Sin embargo, la disminución de la energía debido a la apertura de una brecha debe competir con la energía que se debe invertir para vencer la fuerza de restitución de los resortes en la dimerización, y que es proporcional a $N\Delta^2$.

Calculemos entonces la disminución de energía del sistema de electrones para el caso $k_f = \pi/2a$.

La energía total del sistema de electrones está dada por

$$E_{tot}(\Delta) = \sum_{|k| < k_f} E_k = \sum_{|k| < \pi/2a} E_k^-(\Delta) \quad (1.36)$$

Combinando las ecuaciones (25), (26) y (34), tenemos que

$$E_k^- = \gamma_0 - \frac{1}{2} \left[16(\gamma_1 - S_1\gamma_0)^2 \cos^2(ka) + 4\Delta^2 (\beta_0^2 + 4(\beta_1 - \beta_0 S_1)^2 \sin^2(ka)) \right]^{1/2}$$

Sin pérdida de generalidad, podemos hacer $\gamma_0 = 0$ pues se puede

redefinir el cero de la energía (ver ec. (14)). La expresión anterior se transforma entonces en

$$\begin{aligned} E_k^-(\Delta) &= - \left[4\gamma_1^2 \cos^2(ka) + \Delta^2 (\beta_0^2 + 4(\beta_1 - \beta_0 S_1)^2 \text{sen}^2(ka)) \right]^{1/2} \\ &= - \left[4\gamma_1^2 + \Delta^2 \beta_0^2 - (4\gamma_1^2 - 4\Delta^2 (\beta_1 - \beta_0 S_1)^2) \text{sen}^2(ka) \right]^{1/2} \\ &= - p \left[1 - m \text{sen}^2(ka) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (1.37)$$

donde

$$p = \left(4\gamma_1^2 + \Delta^2 \beta_0^2 \right)^{1/2} \quad (1.38)$$

$$y \quad m = \frac{(\gamma_1^2 - \Delta^2 (\beta_1 - \beta_0 S_1)^2)}{\gamma_1^2 + \Delta^2 \beta_0^2 / 4} \quad (1.39)$$

La ecuación (36) entonces se puede reescribir como

$$E_{\text{tot}}(\Delta) = - \sum_{|k| < \pi/2a} p \left[1 - m \text{sen}^2(ka) \right]^{1/2} \quad (1.40)$$

Si la cadena tiene muchas moléculas, la suma sobre k se puede aproximar por una integral de la siguiente manera

$$\sum_k \rightarrow \frac{N}{\pi} \int d(ka)$$

Entonces (40) lo escribimos como

$$E_{\text{tot}}(\Delta) = - \frac{N}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} p \left[1 - m \text{sen}^2(ka) \right]^{1/2} d(ka) \quad (1.41)$$

o bien

$$E_{\text{tot}}(\Delta) = - \frac{2Np}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[1 - m \text{sen}^2(\theta) \right]^{1/2} d\theta \quad (1.42)$$

La integral corresponde a una integral elíptica completa del segundo tipo definida como

$$E(m) = \int_0^{\pi/2} (1 - m \operatorname{sen}^2(\theta))^{1/2} d\theta \quad (1.43)$$

Nos interesa calcular E_{tot} para Δ pequeño lo que implica $m \approx 1$. Para m cercano a 1, esta integral se puede aproximar (30) por la expresión

$$E(m) \approx 1 + b_1 m_1 \ln(1/m_1) \quad (1.44)$$

donde

$$b_1 = .24527 \quad \text{y} \quad m_1 = 1 - m \quad (1.45)$$

Por lo tanto obtenemos

$$E_{\text{tot}}(\Delta) = - \frac{2Np}{\pi} (1 + b_1 m_1 \ln(1/m_1)) \quad (1.46)$$

Para Δ pequeño tenemos que

$$p \approx 2\gamma_1 \quad (1.47)$$

$$\text{y} \quad m_1 \approx \Delta^2 / \gamma_1^2 \left[(\beta_1 - \beta_0 S_1)^2 + \beta_0^2 \right] \quad (1.48)$$

La disminución de energía de los electrones debido a la dimerización es entonces

$$E_{\text{tot}}(\Delta) - E_{\text{tot}}(0) \approx - \frac{4N}{\pi \gamma_1} b_1 \Delta^2 \ln(1/\Delta^2) \quad (1.49)$$

Este es el término que debe competir con la energía asociada a la fuerza de restitución de los resortes que es proporcional a $N\Delta^2$. Observamos entonces que para Δ suficientemente pequeño, la disminución de energía de los electrones será siempre más importante que el costo de dimerizar la cadena y por lo tanto la cadena tenderá a dimerizarse.

LA TRANSFORMACION DE BOGOLIUBOV

En Mecánica Cuántica existen varios ejemplos en que es necesario diagonalizar un Hamiltoniano que consiste de una forma cuadrática en operadores de creación y destrucción. Un método para diagonalizar un Hamiltoniano de este tipo es la transformación de Bogoliubov.

Esta transformación canónica fue introducida por N.N. Bogoliubov en relación a una teoría sobre superconductividad (18,22,23). Originalmente esta transformación fue concebida para fermiones, pero también ha sido usada para bosones en estudios de fluidos cuánticos (20). En el caso de fermiones, la matriz asociada a la transformación es hermítica por lo tanto diagonalizable y siempre conduce a una forma diagonal del Hamiltoniano. Para operadores bosónicos, la matriz asociada no es en general hermítica y no siempre es posible lograr una forma diagonal del Hamiltoniano en términos de los operadores. Esto no significa que el Hamiltoniano no sea diagonalizable, sino que simplemente el Hamiltoniano no se puede escribir como una forma cuadrática diagonal en los operadores bosónicos, y que los autoestados del Hamiltoniano no serán los estados creados por algún operador bosónico. Este problema ha sido estudiado (28,29) en detalle y en este capítulo presentamos un algoritmo para resolver el problema al mismo tiempo que se encuentra una condición necesaria y suficiente para que sea soluble.

Sean b_k^\dagger y b_k operadores de creación y aniquilación bosónicos. Estos operadores cumplen las reglas de conmutación

$$\begin{aligned}
 [b_k, b_q] &= [b_k^\dagger, b_q^\dagger] = 0 \\
 \text{y} \quad [b_k, b_q^\dagger] &= \delta_{kq}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Definimos la siguiente notación

$$b_k^\sigma = \begin{cases} b_k^\dagger & \text{si } \sigma = -1 \\ b_k & \text{si } \sigma = 1 \end{cases}
 \tag{2.2}$$

Con esta notación, las relaciones de conmutación en (1) se pueden reescribir como

$$[b_k^\sigma, b_q^{-\tau}] = \sigma \delta_{\sigma\tau} \delta_{kq}
 \tag{2.3}$$

Supongamos que tenemos un Hamiltoniano que es una forma cuadrática en los b_k^σ , o sea

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} T_{kq}^{\sigma\tau} b_k^\sigma b_q^{-\tau}
 \tag{2.4}$$

Existe una cierta libertad en la forma de escribir este Hamiltoniano ya que existe una ligazón entre pares de productos debido a las relaciones de conmutación (2.3). Por ejemplo el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_k (b_k^\dagger b_k + 1/2)$$

puede ser escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_k 1/2 (b_k^\dagger b_k + b_k b_k^\dagger)$$

Lo que determina unívocamente el Hamiltoniano salvo una constante son los conmutadores

$$[b_p^\sigma, \mathcal{H}] = \sum_{\sigma k} M_{kp}^{\sigma\sigma} b_k^\sigma
 \tag{2.5}$$

Nuestro objetivo es encontrar nuevos operadores de creación y aniquilación c_k^σ como combinación lineal de los b_k^σ , cuya matriz asociada sea diagonal, es decir

$$[c_\alpha^\sigma, \mathcal{H}] = E_\alpha^\sigma c_\alpha^\sigma
 \tag{2.6}$$

Además debemos exigir que los nuevos operadores cumplan las mismas reglas de conmutación (2.3). Si se satisfacen estas condiciones, podemos escribir el Hamiltoniano como

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha} 1/2 E_{\alpha} (c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} + c_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger}) \quad (2.7)$$

Como es sabido (21), los autoestados de este Hamiltoniano son los estados creados por los operadores c_{α}^{\dagger} , y sus autovalores son

$$\sum_{\alpha} E_{\alpha} (n_{\alpha} + 1/2)$$

Calculemos entonces la matriz \mathbf{M} para nuestro Hamiltoniano definido en (2.4). Para ello calculamos el conmutador

$$[b_p^{\sigma}, \mathcal{H}] = \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} T_{kq}^{\sigma\tau} [b_p^{\sigma}, b_k^{\sigma} b_q^{-\tau}] \quad (2.8)$$

desarrollando esta expresión tenemos

$$[b_p^{\sigma}, \mathcal{H}] = \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} T_{kq}^{\sigma\tau} \{ [b_p^{\sigma}, b_k^{\sigma}] b_q^{-\tau} + b_k^{\sigma} [b_p^{\sigma}, b_q^{-\tau}] \}$$

y mediante (2.3)

$$\begin{aligned} [b_p^{\sigma}, \mathcal{H}] &= \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} T_{kq}^{\sigma\tau} \{ \rho \delta_{\rho-\sigma} \delta_{pk} b_q^{-\tau} + b_k^{\sigma} \rho \delta_{\rho\tau} \delta_{pq} \} \\ &= \sum_{\tau q} \rho T_{pq}^{-\rho\tau} b_q^{-\tau} + \sum_{\sigma k} \rho T_{kp}^{\sigma\rho} b_k^{\sigma} \\ &= \sum_{\sigma k} \rho (T_{pk}^{-\rho-\sigma} + T_{kp}^{\sigma\rho}) b_k^{\sigma} \end{aligned} \quad (2.9)$$

comparamos esta expresión con (2.5) deducimos que

$$M_{kp}^{\sigma\rho} = \rho (T_{kp}^{\sigma\rho} + T_{pk}^{-\rho-\sigma}) \quad (2.10)$$

El Hamiltoniano debe ser hermitico, por lo tanto

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^\dagger = \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} (T_{kq}^{\sigma\tau})^* b_q^\tau b_k^{-\sigma} = \sum_{\sigma\tau} \sum_{kq} (T_{qk}^{\tau\sigma})^* b_k^\sigma b_q^{-\tau} \quad (2.11)$$

comparando este resultado con (4) deducimos

$$(T_{qk}^{\tau\sigma})^* = T_{kq}^{\sigma\tau} \quad (2.12)$$

de lo cual también se desprende

$$M_{kp}^{-\sigma\rho} = -\rho(T_{kp}^{-\sigma\rho} + T_{pk}^{\rho\sigma}) = -\rho(T_{kp}^{\sigma\rho} + T_{pk}^{-\rho-\sigma})^* = -(M_{kp}^{\sigma\rho})^* \quad (2.13)$$

Si ordenamos la matriz \mathbf{M} según los índices superiores, podemos escribir

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{pk}^{++} & M_{pk}^{-+} \\ M_{pk}^{+-} & M_{pk}^{--} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

La ecuación (2.13) relaciona estos bloques con lo que podemos establecer que la forma de la matriz es

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

por otro lado, tenemos que

$$\begin{aligned} (M_{pk}^{\rho\sigma})^* &= \sigma(T_{pk}^{\rho\sigma} + T_{kp}^{-\sigma-\rho})^* = \sigma(T_{kp}^{\sigma\rho} + T_{pk}^{-\rho-\sigma}) \\ &= \sigma\rho\rho(T_{kp}^{\sigma\rho} + T_{pk}^{-\rho-\sigma}) = \sigma\rho M_{kp}^{\sigma\rho} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Esta última ecuación nos indica que

$$(M_{pk}^{++})^* = M_{kp}^{++} \quad \text{y} \quad (M_{pk}^{-+})^* = -M_{kp}^{+-}$$

o sea

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A} \quad \text{y} \quad \mathbf{B}^\dagger = \mathbf{B}^* \quad (2.17)$$

con esto podemos reescribir la matriz \mathbf{M} como

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^\dagger & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Definimos las siguientes matrices

$$G = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad F = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

donde I es la matriz identidad.

Observamos que

$$M^\dagger = \begin{pmatrix} A & -B \\ B^\dagger & -A^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B \\ -B^\dagger & -A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} = G M G \quad (2.20)$$

y que

$$M^* = \begin{pmatrix} A^* & B^\dagger \\ -B & -A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -A & -B \\ B^\dagger & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} = -F M F \quad (2.21)$$

Supongamos que M es diagonalizable y que sus vectores propios no son ortogonales consigo mismo según la métrica G . Es decir

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle \neq 0 \quad (2.22)$$

Sean $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ autovectores de M con autovalores α y β respectivamente.

$$M |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (2.23a)$$

$$M |\beta\rangle = \beta |\beta\rangle \quad (2.23b)$$

ahora tomamos el adjunto de (2.23b) y multiplicamos por G

$$\langle \beta | M^\dagger G = \beta^* \langle \beta | G \quad (2.24)$$

pero según (20) $M^\dagger G = G M$ por lo tanto

$$\langle \beta | G M = \beta^* \langle \beta | G \quad (2.25)$$

y multiplicando por $|\alpha\rangle$

$$\langle \beta | G M |\alpha\rangle = \beta^* \langle \beta | G |\alpha\rangle \quad (2.26)$$

por otro lado, multiplicando (2.23a) por $\langle \beta | G$ tenemos

$$\langle \beta | G M |\alpha\rangle = \alpha \langle \beta | G |\alpha\rangle \quad (2.27)$$

Comparando (2.26) y (2.27) se obtiene

$$\alpha \langle \beta | G | \alpha \rangle = \beta^* \langle \beta | G | \alpha \rangle \quad (2.28)$$

En particular tenemos que

$$\alpha \langle \alpha | G | \alpha \rangle = \alpha^* \langle \alpha | G | \alpha \rangle \quad (2.29)$$

lo que implica que $\alpha = \alpha^*$, o sea que los autovalores son reales siempre que los autovectores cumplan con la condición (2.22).

Entonces (2.28) se puede reescribir tomando en cuenta este hecho

$$\alpha \langle \beta | G | \alpha \rangle = \beta \langle \beta | G | \alpha \rangle \quad (2.30)$$

y concluimos que autovectores asociados a valores propios distintos son ortogonales entre sí con la métrica definida por el tensor G .

$$\langle \beta | G | \alpha \rangle = 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta \quad (2.31)$$

Si conjugamos la ecuación (2.23a) obtenemos

$$H^* |\alpha\rangle^* = \alpha^* |\alpha\rangle^*$$

$$\text{reemplazando (2.21)} \quad -FHF |\alpha\rangle = \alpha^* |\alpha\rangle^*$$

y multiplicando por F se deduce que

$$H(F|\alpha\rangle^*) = -\alpha^*(F|\alpha\rangle^*) = -\alpha(F|\alpha\rangle^*) \quad (2.32)$$

Esta ecuación nos dice que por cada autovector $|\alpha\rangle$ con autovalor α existe otro autovector asociado

$$|-\alpha\rangle = F|\alpha\rangle^* \quad (2.33)$$

con autovalor $-\alpha$. Para aclarar un poco más este punto, escribamos las componentes de $|\alpha\rangle$

$$|\alpha\rangle = (\alpha_k^+ \quad \alpha_k^-)$$

reescribamos (2.33)

$$|-\alpha\rangle = F|\alpha\rangle^* = (\alpha_k^{-*} \quad \alpha_k^{+*}) \quad (2.34)$$

y (2.32)

$$H|-\alpha\rangle = -\alpha|-\alpha\rangle \quad (2.35)$$

Otra propiedad que conviene observar es que

$$\langle -\alpha | G | -\alpha \rangle = {}^* \langle \alpha | FGF | \alpha \rangle {}^* = {}^* \langle \alpha | -G | \alpha \rangle {}^* = -\langle \alpha | G | \alpha \rangle \quad (2.36)$$

Construiremos ahora los nuevos operadores de destrucción y creación.

Sean

$$|\alpha\rangle = (\alpha_k^+ \alpha_k^-)$$

todos los autovectores tal que

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle > 0$$

los cuales hemos normalizado de manera que

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \sum_k [(\alpha_k^+)^* \alpha_k^+ - (\alpha_k^-)^* \alpha_k^-] = 1 \quad (2.37)$$

Se definen los nuevos operadores de destrucción y creación como

$$c_\alpha = \sum_k (\alpha_k^+ b_k + \alpha_k^- b_k^\dagger) \equiv (|\alpha\rangle, b) \quad (2.38)$$

y

$$c_\alpha^\dagger = (|-\alpha\rangle, b) = (F|\alpha\rangle^*, b) = \sum_k [(\alpha_k^-)^* b_k + (\alpha_k^+)^* b_k^\dagger] \quad (2.39)$$

Notemos que estas definiciones son consistentes en el sentido de que al tomar el adjunto de una de las ecuaciones se obtiene la otra. Por construcción, tenemos que en esta base la matriz \mathbb{M} es diagonal, o sea que se cumple (2.6). Según (2.35) y (2.39) también se cumple la exigencia (2.7). Por lo tanto el Hamiltoniano se puede escribir según (2.8). Sólo falta comprobar que se satisfacen las reglas de conmutación

$$[c_\alpha^\sigma, c_\beta^{-\tau}] = \sigma \delta_{\sigma\tau} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.40)$$

Calculemos primero el conmutador

$$[c_\alpha, c_\beta] = \sum_{kq} [(\alpha_k^+ b_k + \alpha_k^- b_k^\dagger), (\beta_q^+ b_q + \beta_q^- b_q^\dagger)]$$

$$[c_\alpha, c_\beta] = \sum_k \alpha_k^+ \beta_k^- - \alpha_k^- \beta_k^+ = \langle -\beta | G | \alpha \rangle \quad (2.41)$$

Recordemos que en (2.38) la suma recorre solo autovalores que cumplen la condición (2.37). β cumple esta relación por lo tanto $-\beta$, debido a (2.36), no la cumple. Entonces $\alpha \neq -\beta$ y por la relación (2.31) concluimos que

$$[c_\alpha, c_\beta] = 0 \quad (2.42)$$

Ahora calculamos el conmutador

$$\begin{aligned} [c_\alpha, c_\beta^\dagger] &= \sum_{kq} [(\alpha_k^+ b_k + \alpha_k^- b_k^\dagger), [(\beta_q^+)^* b_q^\dagger + (\beta_q^-)^* b_q]] \\ &= \sum_k [\alpha_k^+ (\beta_k^+)^* - \alpha_k^- (\beta_k^-)^*] = \langle \beta | G | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Pero según (2.31) y (2.37)

$$\langle \beta | G | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.44)$$

con lo que se concluye que

$$[c_\alpha, c_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.45)$$

Con esto hemos verificado que los nuevos operadores cumplen con las relaciones de conmutación bosónicas.

EL MODELO

En nuestro modelo, consideramos un arreglo periódico unidimensional de moléculas planas, que simularemos con rectángulos. Los extremos de cada rectángulo están unidos con el eje del rectángulo vecino por un resorte de constante k como se indica en la figura. En el equilibrio estos rectángulos están equiespaciados y la distancia entre sus ejes la llamaremos a . El ancho del rectángulo es $2r$.

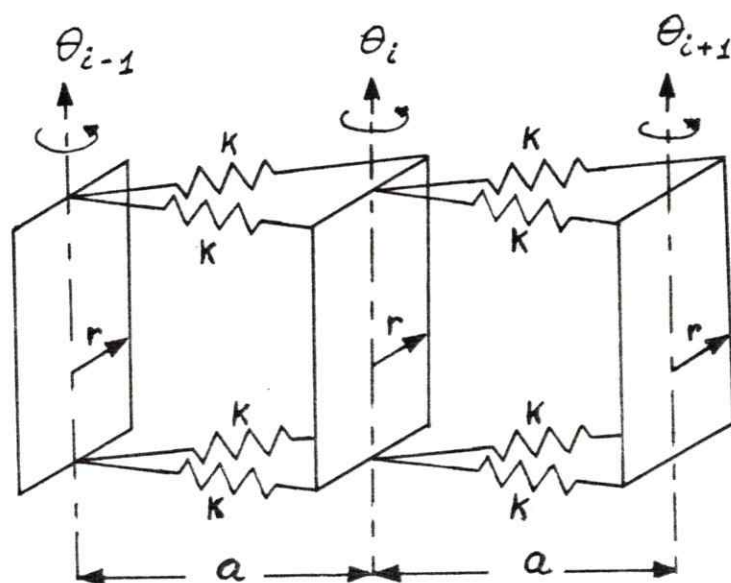


Fig. 3.1: Cadena unidimensional de moléculas (perspectiva)

Consideraremos sólo dos tipos de movimientos de las moléculas:

- i) pueden realizar libraciones, es decir, rotaciones en un ángulo θ_1 alrededor su propio eje.
- ii) desplazamientos rígidos de los rectángulos sobre el plano, a lo largo del eje de la cadena. Este segundo movimiento estará

parametrizado por la coordenada x_1 , que representa el desplazamiento de la posición de equilibrio del eje de la i -ésima molécula con respecto a la siguiente.

Supondremos que el momento de inercia de la molécula respecto a su eje es pequeño comparado con la masa de la molécula de manera que las libraciones son de frecuencia más alta que las oscilaciones longitudinales. Esto nos permitirá estudiar el problema en la aproximación adiabática, es decir resolveremos el problema tomando en cuenta solo las coordenadas angulares y pensaremos en las coordenadas espaciales como parámetros fijos.

Calculemos con ayuda de la figura 3.2 la energía potencial en función de nuestras coordenadas.

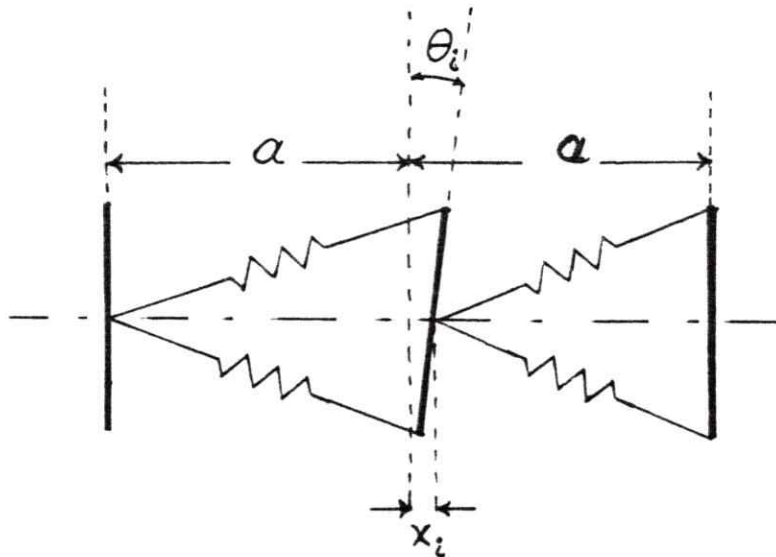


Fig. 3.2: Cadena unidimensional de moléculas (planta)

En el cálculo no consideraremos que los resortes están oblicuos ya que ello conduce al mismo resultado salvo una constante multiplicativa.

La energía potencial asociada a una celda se puede escribir entonces como

$$V_1 = 2 \left(\frac{1}{2} k(x_1+r\theta_1)^2 + \frac{1}{2} k(x_1-r\theta_1)^2 \right) \quad (3.1)$$

El primer término corresponde al elongamiento de uno de los resortes y el segundo término al acortamiento del otro. El factor 2 aparece al considerar los otros dos resortes que están paralelos a los primeros.

Consideremos ahora una anarmonicidad en los resortes. Esto equivale a tener una dependencia en la constante de resorte en función de su estiramiento, es decir

$$k = k_0 + k_1 \Delta x \quad (3.2)$$

Tomando en cuenta esta anarmonicidad, la ecuación (3.1) se puede reescribir

$$\begin{aligned} V_1 = 2 \left(\frac{1}{2} k_0(x_1+r\theta_1)^2 + \frac{1}{2} k_0(x_1-r\theta_1)^2 \right) + \\ 2 \left(\frac{1}{2} k_1(x_1+r\theta_1)^3 + \frac{1}{2} k_1(x_1-r\theta_1)^3 \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Desarrollando esta expresión se obtiene

$$V_1 = 2k_0x_1^2 + 6k_1x_1^3 + 2k_0r^2\theta_1^2 + 6k_1x_1r^2\theta_1^2 \quad (3.4)$$

Al sumar las contribuciones de todas las moléculas, la energía potencial total es

$$V = \sum_1 2k_0 x_1^2 + 6k_1 x_1^3 + 2k_0 r^2 \theta_1^2 + 6k_1 x_1 r^2 \theta_1^2 \quad (3.5)$$

En consecuencia el Hamiltoniano se puede escribir como

$$\mathcal{H} = \sum_1 \frac{L_1^2}{2I} + \sum_1 2k_0 x_1^2 + 6k_1 x_1^3 + 2k_0 r^2 \theta_1^2 + 6k_1 x_1 r^2 \theta_1^2 \quad (3.6)$$

Hemos omitido la parte cinética correspondiente a las oscilaciones transversales por tratarse de una aproximación adiabática.

Supondremos que la cadena se encuentra en una configuración fija de los x_1 y estudiaremos en forma dinámica el resto del Hamiltoniano. En lugar de una configuración arbitraria de los x_1 consideraremos una configuración muy particular y esta es la de una cadena dimerizada. Esto es despalzar las moléculas de la cadena de su posición de equilibrio, en una magnitud $\delta/2$ alternadamente hacia la izquierda y hacia la derecha. Esta dimerización equivale a fijar los x_1 en

$$x_1 = (-1)^j \delta \quad (3.7)$$

Fijados los x_1 de esta manera podemos reemplazar (3.7) en el Hamiltoniano para obtener

$$\mathcal{H} = \sum_1 \left(\frac{L_1^2}{2I} + 2k_0 r^2 \theta_1^2 \right) + 2Nk_0 \delta^2 + 6k_1 r^2 \delta \sum_1 (-1)^j \theta_1^2 \quad (3.8)$$

Como se ve, el Hamiltoniano está compuesto por tres términos. El primer término corresponde al Hamiltoniano de un conjunto de

osciladores armónicos no acoplados. El segundo corresponde a la energía elástica necesaria para producir la dimerización, que es proporcional al cuadrado de la magnitud de la deformación y proporcional al número N de moléculas de la red. El tercer término corresponde a la interacción entre la deformación y las libraciones.

Recurrimos ahora a los operadores de creación y destrucción de un librón en el sitio i para escribir el Hamiltoniano de nuevo

$$\mathcal{H} = 2Nk_0\delta^2 + \hbar\Omega_0 \sum_i \frac{1}{2}(b_i^\dagger b_i + b_i b_i^\dagger) + \frac{\hbar\Delta}{2} \sum_i (-1)^i (b_i + b_i^\dagger)^2 \quad (3.9)$$

donde

$$\Omega_0 = 2r(k_0/I)^{1/2} \quad (3.10)$$

$$y \quad \Delta = \frac{6k_1 r^2 \delta}{\hbar} (\hbar/2I\Omega_0)^{1/2} \quad (3.11)$$

En términos de los operadores transformados

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j b_j e^{ikaj} \quad k = \pm \frac{n\pi}{Na} \quad (n=1, \dots, N) \quad (3.12)$$

el Hamiltoniano queda

$$\mathcal{H} = \Omega_0 \sum_k \frac{1}{2}(b_k^\dagger b_k + b_k b_k^\dagger) + \frac{\Delta}{2} \sum_k (b_k^\dagger + b_{-k}) (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi}) \quad (3.13)$$

En esta ecuación se ha omitido momentáneamente el primer término por ser una constante. Más adelante lo incluiremos nuevamente. Asimismo se ha redefinido el sistema de unidades de manera que $a=1$ y $\hbar=1$. En el momento oportuno, restableceremos también las unidades convencionales. Hacemos notar además que los índices k y $k \pm 2\pi$ son equivalentes.

Ahora realizaremos una transformación de Bogoliubov para diagonalizar el Hamiltoniano y obtener

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_k \Omega_k (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) \quad (3.14)$$

Los c_k y c_k^\dagger son nuevos operadores de aniquilación y creación, y son combinación lineal de b_k , $b_{k+\pi}$, b_{-k}^\dagger , $b_{-k+\pi}^\dagger$. Estos operadores satisfacen las mismas reglas de conmutación bosónicas que los b_k . Debe indicarse además que para eliminar redundancia, el índice k recorre solo la mitad de la zona de Brillouin, es decir $|k| < \pi/2$.

$$[b_k, b_q^\dagger] = [c_k, c_q^\dagger] = \delta_{kq} ; [b_k, b_q] = [c_k, c_q] = 0 \quad (3.15)$$

Para encontrar la transformación que diagonalice el Hamiltoniano, se debe resolver la ecuación de autovalores

$$[c_k, \mathcal{H}] = \Omega_k c_k \quad (3.16)$$

lo que es equivalente a diagonalizar la matriz \mathbf{M} definida por

$$[b_q^\sigma, \mathcal{H}] = \sum_k M_{qk}^{\sigma\tau} b_k^\tau \quad (3.17)$$

Donde $\sigma, \tau = 1$ indica aniquilación (b_k) y $\sigma, \tau = -1$ indica creación (b_k^\dagger); (ver capítulo II).

Calculemos entonces el conmutador

$$\begin{aligned}
 [b_q, \mathcal{K}] &= \Omega_0 \sum_k \frac{1}{2} [b_q, (b_k^\dagger b_k + b_k b_k^\dagger)] + \frac{\Delta}{2} \sum_k [b_q, (b_k^\dagger + b_{-k}) (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi})] \\
 &= \Omega_0 \sum_k \frac{1}{2} ([b_q, b_k^\dagger] b_k + b_k [b_q, b_k^\dagger]) \\
 &\quad + \frac{\Delta}{2} \sum_k ([b_q, (b_k^\dagger + b_{-k})] (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi}) + (b_k^\dagger + b_{-k}) [b_q, (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi})]) \\
 &= \Omega_0 \sum_k \frac{1}{2} (\delta_{qk} b_k + b_k \delta_{qk}) + \frac{\Delta}{2} \sum_k (\delta_{qk} (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi}) + (b_k^\dagger + b_{-k}) \delta_{q-k+\pi}) \\
 &= \Omega_0 b_q + \Delta (b_{-q+\pi}^\dagger + b_{q+\pi}) \\
 &= \Omega_0 b_q + \Delta b_{q+\pi} + 0 \cdot b_{-q}^\dagger + \Delta b_{-q+\pi}^\dagger \tag{3.18a}
 \end{aligned}$$

Cambiando q por $q+\pi$ en esta ecuación tenemos que

$$[b_{q+\pi}, \mathcal{K}] = \Delta b_q + \Omega_0 b_{q+\pi} + \Delta b_{-q}^\dagger + 0 \cdot b_{-q+\pi}^\dagger \tag{3.18b}$$

Ahora notamos que $[b_{-q}^\dagger, \mathcal{K}] = -[\mathcal{K}^\dagger, b_{-q}^\dagger] = -[b_{-q}, \mathcal{K}]^\dagger$ por lo tanto usando la ecuación (3.18a)

$$[b_{-q}^\dagger, \mathcal{K}] = -0 \cdot b_q - \Delta b_{q+\pi} - \Omega_0 b_{-q}^\dagger - \Delta b_{-q+\pi}^\dagger \tag{3.18c}$$

y cambiando $-q$ por $-q+\pi$

$$[b_{-q+\pi}^\dagger, \mathcal{K}] = -\Delta b_q - 0 \cdot b_{q+\pi} - \Delta b_{-q}^\dagger - \Omega_0 b_{-q+\pi}^\dagger \tag{3.18d}$$

Estas cuatro ecuaciones nos permiten escribir la matriz asociada que es la que hay que diagonalizar para poder escribir el Hamiltoniano de la forma (3.14).

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \Omega_0 & \Delta & 0 & -\Delta \\ \Delta & \Omega_0 & -\Delta & 0 \\ 0 & \Delta & -\Omega_0 & -\Delta \\ \Delta & 0 & -\Delta & -\Omega_0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

El polinomio característico de esta matriz es

$$\det(\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}) = (\Omega_0^2 - \lambda^2)^2 - (2\Delta\Omega_0)^2 \quad (3.20)$$

Los valores propios de la matriz son

$$\lambda_1 = \Omega_1 = \Omega_0(1+2\Delta/\Omega_0)^{1/2} \quad (3.21a)$$

$$\lambda_2 = \Omega_2 = \Omega_0(1-2\Delta/\Omega_0)^{1/2} \quad (3.21b)$$

$$\lambda_3 = -\Omega_1 \quad (3.21c)$$

$$\lambda_4 = -\Omega_2 \quad (3.21d)$$

y los autovectores

$$|\lambda_1\rangle = A_1 (\Omega_1 + \Omega_0, \Omega_1 + \Omega_0, \Omega_1 - \Omega_0, \Omega_1 - \Omega_0) \quad (3.22a)$$

$$|\lambda_2\rangle = A_2 (\Omega_2 + \Omega_0, -\Omega_2 - \Omega_0, \Omega_2 - \Omega_0, -\Omega_2 + \Omega_0) \quad (3.22b)$$

$$|\lambda_3\rangle = A_1 (\Omega_1 - \Omega_0, \Omega_1 - \Omega_0, \Omega_1 + \Omega_0, \Omega_1 + \Omega_0) \quad (3.22c)$$

$$|\lambda_4\rangle = A_2 (\Omega_2 - \Omega_0, -\Omega_2 + \Omega_0, \Omega_2 + \Omega_0, -\Omega_2 - \Omega_0) \quad (3.22d)$$

$$A_1 = (8\Omega_1\Omega_0)^{-1/2} \quad (3.23a)$$

$$A_2 = (8\Omega_2\Omega_0)^{-1/2} \quad (3.23b)$$

Se ha escogido la normalización de manera que

$$\langle \lambda_1 | G | \lambda_1 \rangle = \langle \lambda_2 | G | \lambda_2 \rangle = 1 \quad (3.24)$$

donde G es el tensor métrico minkowskiano

$$G = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Los nuevos operadores serán entonces

$$c_k = A_1 ((\Omega_1 + \Omega_0) b_k + (\Omega_1 + \Omega_0) b_{k+\pi} + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-k}^\dagger + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-k+\pi}^\dagger) \quad (3.26a)$$

y

$$c_{k+\pi} = A_2 ((\Omega_2 + \Omega_0) b_k - (\Omega_2 + \Omega_0) b_{k+\pi} + (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-k}^\dagger - (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-k+\pi}^\dagger) \quad (3.26b)$$

o dicho de otra manera

$$c_k = A_1 ((\Omega_1 + \Omega_0) b_k + (\Omega_1 + \Omega_0) b_{k+\pi} + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-k}^\dagger + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-k+\pi}^\dagger) \quad |k| < \pi/2$$

y

$$c_k = A_2 ((\Omega_2 + \Omega_0) b_k - (\Omega_2 + \Omega_0) b_{k+\pi} + (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-k}^\dagger - (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-k+\pi}^\dagger) \quad |k| > \pi/2 \quad (3.26c)$$

Verificaremos ahora que la transformación es canónica, es decir que se preservan las reglas de conmutación. Para calcular los conmutadores, distinguiremos tres casos:

- i) $|k|, |q| < \pi/2$
- ii) $|k|, |q| > \pi/2$
- iii) $|k| < \pi/2, |q| > \pi/2$

En la figura 3.3 representamos las dos zonas. De esta figura podemos observar que:

- k y $-k$ están siempre en la misma zona
- k y $k+\pi$ están siempre en zonas opuestas

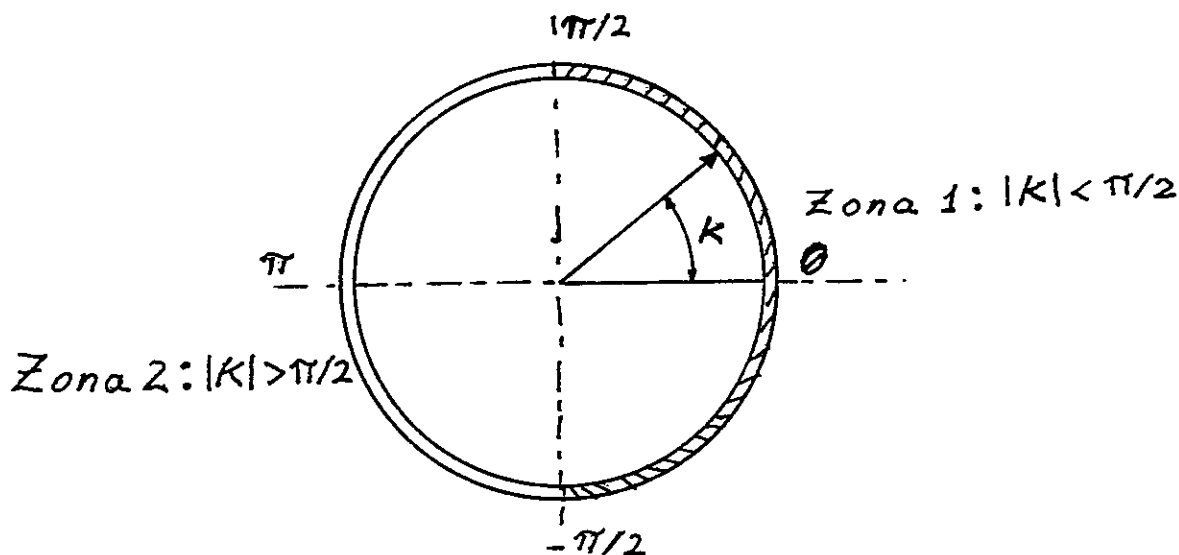


Fig. 3.3 Zonas reducidas

Analicemos el primer caso, es decir $|k|$ y $|q|$ en la zona 1. En este caso para c_k y c_q debe usarse la ecuación 3.26a. Tomando en cuenta sólo los términos no nulos tenemos que

$$\begin{aligned}
 [c_k, c_q] &= A_1^2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_1 - \Omega_0)[b_k, b_q^\dagger] + (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_1 - \Omega_0)[b_{k+\pi}, b_{q+\pi}^\dagger] \right. \\
 &\quad \left. + (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_1 - \Omega_0)[b_k^\dagger, b_q] + (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_1 - \Omega_0)[b_{k+\pi}^\dagger, b_{q+\pi}] \right] \\
 &= A_1^2 (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_1 - \Omega_0) \left(\delta_{k, -q} + \delta_{k, -q} - \delta_{k, -q} - \delta_{k, -q} \right) = 0 \quad (3.27)
 \end{aligned}$$

Análogamente, se obtiene el mismo resultado para el caso *ii*). En el caso *iii*) debemos usar (3.25a) para c_k y (3.25c) para c_q .

$$\begin{aligned}
 [c_k, c_q] &= A_1 A_2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_2 - \Omega_0)[b_k, b_{q+\pi}^\dagger] - (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_2 - \Omega_0)[b_{k+\pi}, b_q^\dagger] \right. \\
 &\quad \left. + (\Omega_1 - \Omega_0)(\Omega_2 + \Omega_0)[b_k^\dagger, b_{q+\pi}] - (\Omega_1 - \Omega_0)(\Omega_2 + \Omega_0)[b_{k+\pi}^\dagger, b_q] \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[c_k, c_q] = & A_1 A_2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_2 - \Omega_0) \delta_{k, -q+\pi} - (\Omega_1 + \Omega_0)(\Omega_2 - \Omega_0) \delta_{k, -q+\pi} \right. \\
& \left. + (\Omega_1 - \Omega_0)(\Omega_2 + \Omega_0) \delta_{-k, q+\pi} - (\Omega_1 - \Omega_0)(\Omega_2 + \Omega_0) \delta_{-k, q+\pi} \right] = 0 \quad (3.28)
\end{aligned}$$

Hemos verificado así que $[c_k, c_q] = 0 \quad \forall k, q$.

Verificaremos ahora la relación de conmutación

$$[c_k, c_q^\dagger] = \delta_{kq}$$

De nuevo consideramos los tres casos. Analicemos primero el caso *i*).

Tomando el adjunto de (3.26a)

$$c_q^\dagger = A_1 \left[(\Omega_1 + \Omega_0) b_q^\dagger + (\Omega_1 + \Omega_0) b_{q+\pi}^\dagger + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-q} + (\Omega_1 - \Omega_0) b_{-q+\pi} \right] \quad |q| < \pi/2$$

podemos calcular el conmutador

$$\begin{aligned}
[c_k, c_q^\dagger] = & A_1^2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0)^2 [b_k, b_q^\dagger] + (\Omega_1 + \Omega_0)^2 [b_{k+\pi}, b_{q+\pi}^\dagger] \right. \\
& \left. + (\Omega_1 - \Omega_0)^2 [b_k^\dagger, b_q] + (\Omega_1 - \Omega_0)^2 [b_{k+\pi}^\dagger, b_{q+\pi}] \right] \\
= & A_1^2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0)^2 \delta_{kq} + (\Omega_1 + \Omega_0)^2 \delta_{kq} - (\Omega_1 - \Omega_0)^2 \delta_{kq} - (\Omega_1 - \Omega_0)^2 \delta_{kq} \right] \\
= & A_1^2 \cdot 8\Omega_0 \Omega_1 \delta_{kq} = \delta_{kq} \quad (3.29)
\end{aligned}$$

Análogamente, se comprueba la misma relación para el caso *ii*). Para verificar la misma relación en el caso *iii*), tomamos primeramente el adjunto de (3.26c)

$$c_q^\dagger = -A_2 \left((\Omega_2 + \Omega_0) b_q^\dagger - (\Omega_2 + \Omega_0) b_{q+\pi}^\dagger + (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-q} - (\Omega_2 - \Omega_0) b_{-q+\pi} \right) \quad |q| > \pi/2$$

y escribimos el conmutador

$$\begin{aligned} [c_k, c_q^\dagger] &= A_1 A_2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0) (\Omega_2 + \Omega_0) [b_k, b_{q+\pi}^\dagger] - (\Omega_1 + \Omega_0) (\Omega_2 + \Omega_0) [b_{k+\pi}, b_q^\dagger] \right. \\ &\quad \left. + (\Omega_1 - \Omega_0) (\Omega_2 - \Omega_0) [b_k^\dagger, b_{q+\pi}^\dagger] - (\Omega_1 - \Omega_0) (\Omega_2 - \Omega_0) [b_{k+\pi}^\dagger, b_{-q}] \right] \\ &= A_1 A_2 \left[(\Omega_1 + \Omega_0) (\Omega_2 + \Omega_0) \delta_{k, q+\pi} - (\Omega_1 + \Omega_0) (\Omega_2 + \Omega_0) \delta_{k, q+\pi} \right. \\ &\quad \left. - (\Omega_1 - \Omega_0) (\Omega_2 - \Omega_0) \delta_{k, q+\pi} + (\Omega_1 - \Omega_0) (\Omega_2 - \Omega_0) \delta_{k, q+\pi} \right] = 0 \quad (3.30) \end{aligned}$$

Este resultado es el esperado pues $k \neq q$ por estar en zonas opuestas. Con esto hemos terminado de demostrar que se preservan las reglas de conmutación (3.15) y por lo tanto la transformación es canónica.

El Hamiltoniano puede ser ahora expresado en términos de los nuevos operadores

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{|k| < \pi/2} \Omega_1 (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) + \frac{1}{2} \sum_{|k| > \pi/2} \Omega_2 (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) \quad (3.31)$$

Corroboraremos este resultado reemplazando los operadores definidos en (3.26a) y (3.26c) para recuperar el Hamiltoniano original (3.13).

Para hacer esto, comenzaremos reescribiendo las ecuaciones (3.26a) y (3.26c) usando la misma notación que en (3.17).

$$c_k = A_1 \sum_{\sigma} (\Omega_1 + \sigma \Omega_0) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) \quad |k| < \pi/2 \quad (3.32a)$$

$$\begin{aligned} c_k^{\dagger} &= A_1 \sum_{\sigma} (\Omega_1 + \sigma \Omega_0) (b_{\sigma k}^{-\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{-\sigma}) \\ &= A_1 \sum_{\sigma} (\Omega_1 - \sigma \Omega_0) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) \quad |k| < \pi/2 \end{aligned} \quad (3.32b)$$

Para $|k| > \pi/2$ se tiene que

$$c_k = -A_2 \sum_{\sigma} (\Omega_2 + \sigma \Omega_0) (b_{\sigma k}^{\sigma} - b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) \quad |k| > \pi/2 \quad (3.33a)$$

$$c_k^{\dagger} = -A_2 \sum_{\sigma} (\Omega_2 - \sigma \Omega_0) (b_{\sigma k}^{\sigma} - b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) \quad |k| > \pi/2 \quad (3.33b)$$

En la ecuación (3.31) tenemos dos sumas. La primera es sobre valores de k en la zona 1 y la segunda sobre la zona 2. Comenzaremos evaluando el primer término, es decir la suma con $|k| < \pi/2$.

$$\begin{aligned} \sum_{|k| < \pi/2} c_k^{\dagger} c_k &= A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma \tau} (\Omega_1 - \sigma \Omega_0) (\Omega_1 + \tau \Omega_0) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) (b_{\tau k}^{\tau} + b_{\tau k + \pi}^{\tau}) \\ &= A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma \tau} (\Omega_1^2 - (\sigma - \tau) \Omega_1 \Omega_0 - \sigma \tau \Omega_0^2) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) (b_{\tau k}^{\tau} + b_{\tau k + \pi}^{\tau}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Análogamente

$$\sum_{|k| < \pi/2} c_k c_k^{\dagger} = A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma \tau} (\Omega_1^2 - (\sigma - \tau) \Omega_1 \Omega_0 - \sigma \tau \Omega_0^2) (b_{\tau k}^{\tau} + b_{\tau k + \pi}^{\tau}) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma})$$

Si sumamos ahora sobre $-k$ en vez de k e intercambiamos los índices mudos τ y σ , queda

$$\sum_{|k| < \pi/2} c_k c_k^{\dagger} = A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma \tau} (\Omega_1^2 + (\sigma - \tau) \Omega_1 \Omega_0 - \sigma \tau \Omega_0^2) (b_{\sigma k}^{\sigma} + b_{\sigma k + \pi}^{\sigma}) (b_{\tau k}^{\tau} + b_{\tau k + \pi}^{\tau}) \quad (3.35)$$

Sumando las ecuaciones (3.34) y (3.35) obtenemos

$$\begin{aligned}
 \sum_{|k| < \pi/2} (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) &= 2A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma + b_{\sigma k+\pi}^\sigma) (b_{\tau k}^\tau + b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 &= 2A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau + b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 &= 2A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 &\quad + 2A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

Recordamos ahora el hecho de que si k está en la zona 1 entonces $k+\pi$ está en la zona 2. Entonces la segunda suma en la ecuación anterior se puede reescribir redefiniendo el índice k por $k+\pi$

$$\begin{aligned}
 2A_1^2 \sum_{|k| < \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k+\pi}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 = 2A_1^2 \sum_{|k| > \frac{\pi}{2}} \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau)
 \end{aligned}$$

con lo que (3.36) se transforma en

$$\sum_{|k| < \pi/2} (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) = 2A_1^2 \sum_k \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \tag{3.37}$$

Donde la suma sobre k recorre ahora ambas zonas.

Similarmente, para la zona 2 se encuentra que

$$\sum_{|k| > \pi/2} (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) = 2A_2^2 \sum_k \sum_{\sigma\tau} (\Omega_2^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau - b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \tag{3.38}$$

Ahora podemos calcular el Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_{|k| < \pi/2} \Omega_1 (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) + \frac{1}{2} \sum_{|k| > \pi/2} \Omega_2 (c_k^\dagger c_k + c_k c_k^\dagger) \\
 &= \frac{1}{8\Omega_0} \sum_k \sum_{\sigma\tau} (\Omega_1^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 &+ \frac{1}{8\Omega_0} \sum_k \sum_{\sigma\tau} (\Omega_2^2 - \sigma\tau\Omega_0^2) (b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau - b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau) \\
 &= \frac{1}{8\Omega_0} \sum_k \sum_{\sigma\tau} \left[(\Omega_1^2 + \Omega_2^2 - 2\sigma\tau\Omega_0^2) b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + (\Omega_1^2 - \Omega_2^2) b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau \right] \quad (3.39)
 \end{aligned}$$

De las ecuaciones (3.21a) y (3.21b) se deduce que

$$\Omega_1^2 = \Omega_0^2 + 2\Delta\Omega_0 \quad (3.40a)$$

$$\Omega_2^2 = \Omega_0^2 - 2\Delta\Omega_0 \quad (3.40b)$$

Reemplazando estas ecuaciones en (3.39) resulta

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \frac{1}{8\Omega_0} \sum_k \sum_{\sigma\tau} \left[2\Omega_0^2(1-\sigma\tau) b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + 4\Omega_0\Delta b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\sigma\tau} \left[\frac{\Omega_0}{2}(1-\sigma\tau) b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k}^\tau + \Delta b_{\sigma k}^\sigma b_{\tau k+\pi}^\tau \right] \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

y haciendo la suma sobre $\sigma, \tau = \pm 1$ queda

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\Omega_0}{2} \cdot 2 \cdot (b_k^\dagger b_k + b_{-k} b_{-k}^\dagger) + \Delta \left[\sum_{\sigma} b_{\sigma k}^\sigma \right] \left[\sum_{\tau} b_{\tau k+\pi}^\tau \right] \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\Omega_0 (b_k^\dagger b_k + b_{-k} b_{-k}^\dagger) + \Delta (b_k^\dagger + b_{-k}) (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi}) \right]
 \end{aligned}$$

$$= \Omega_0 \sum_k \frac{1}{2} (b_k^\dagger b_k + b_k b_k^\dagger) + \frac{\Delta}{2} \sum_k (b_k^\dagger + b_{-k}) (b_{-k+\pi}^\dagger + b_{k+\pi}) \quad (3.42)$$

Y podemos observar que se ha recuperado el Hamiltoniano original de (3.13).

Por lo tanto la diagonalización del Hamiltoniano en (3.31) es correcta. Lo que nos dice esta ecuación es que debido al término de interacción la relación de dispersión cambia de una función constante a una función de dos valores la cual representamos en la figura 3.4.

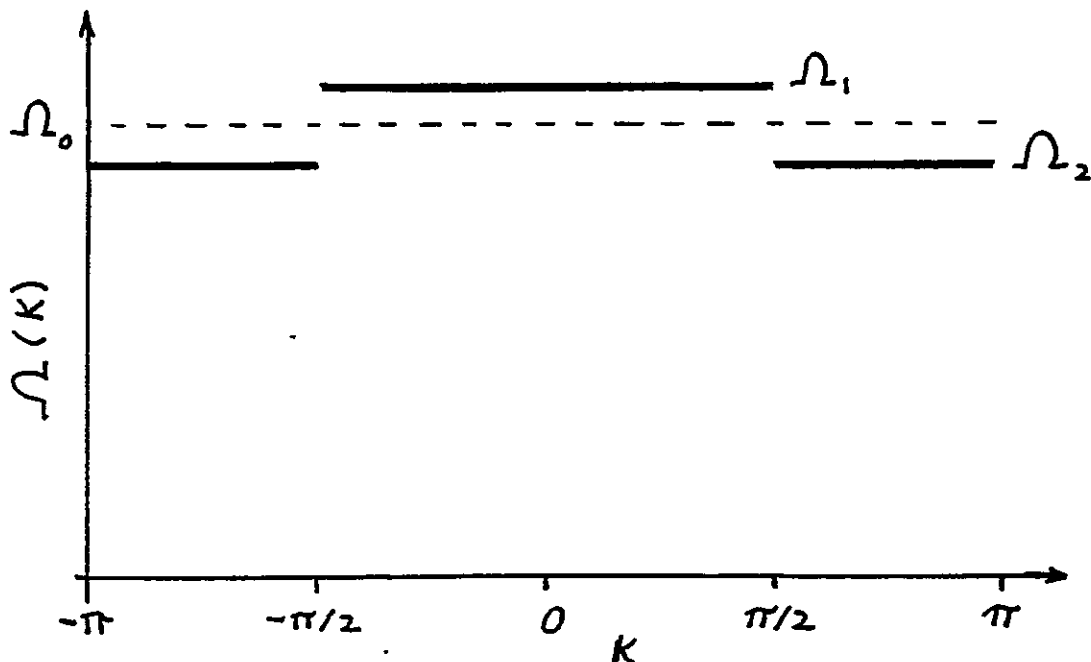


Fig. 3.4: Relación de dispersión de los librones

La figura muestra que la frecuencia de los librones se bifurca en dos nuevas frecuencias; una levemente mayor que la frecuencia original y una levemente menor. La mitad de los osciladores librarán con frecuencia Ω_1 y la otra mitad con frecuencia Ω_2 .

Las dos frecuencias dependen del parámetro de deformación Δ (ver 3.23). Para $\Delta = 0$, $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_0$ y la brecha en el espectro de librones no aparece. En el próximo capítulo, tomaremos a Δ como un parámetro para minimizar la energía libre.

LA TERMODINAMICA

En este capítulo estudiaremos el comportamiento termodinámico del sistema descrito en el capítulo anterior, y cuyo espectro energético esta definido por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = N\hbar\Omega_0 \left(\frac{2\Delta k_0}{3\Omega_0 k_1 r} \right)^2 + \frac{N\hbar(\Omega_1 + \Omega_2)}{4} + \sum_{|k| < \pi/2a} N\Omega_1 \check{n}_k + \sum_{|k| > \pi/2a} N\Omega_2 \check{n}_k \quad (4.1)$$

Este Hamiltoniano se obtiene al considerar libraciones en una cadena unidimensional dimerizada y está parametrizado por la magnitud Δ , que indica el grado de dimerización de la cadena. La dependencia del Hamiltoniano en este parámetro de deformación se observa explícitamente en el primer término, y esta implícito en el resto de los términos ya que

$$\Omega_1 = (\Omega_0^2 + 2\Delta\Omega_0)^{1/2} ; \Omega_2 = (\Omega_0^2 - 2\Delta\Omega_0)^{1/2} \quad (4.2)$$

Haremos una redefinición del sistema de unidades tal que de energía sea $\hbar=1$ y $\Omega_0=1$. Con esta convención podemos reescribir (4.2)

$$\Omega_1 = (1+2\Delta)^{1/2} ; \Omega_2 = (1-2\Delta)^{1/2} \quad (4.3)$$

y el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{N\alpha\Delta^2}{2} + \frac{N(\Omega_1 + \Omega_2)}{4} + \sum_{|k| < \pi/2a} \Omega_1 \check{n}_k + \sum_{|k| > \pi/2a} \Omega_2 \check{n}_k \quad (4.4)$$

donde α es una magnitud adimensional definida como

$$\alpha = 2 \left(\frac{2k_0}{3k_1 r} \right)^2 \quad (4.5)$$

Ω_1 y Ω_2 son constantes que no dependen de k . Por lo tanto la función partición para este sistema será la misma que la de dos cristales de Einstein ⁽²⁴⁾; uno con $N/2$ átomos y frecuencia característica Ω_1 , y el otro con la otra mitad de los átomos y frecuencia característica Ω_2 .

$$Q = \prod_k \left(\frac{1}{e^{\beta\Omega_k} - 1} \right) = \left(\frac{1}{e^{\beta\Omega_1} - 1} \right)^{N/2} \left(\frac{1}{e^{\beta\Omega_2} - 1} \right)^{N/2} \quad (\beta=1/kT) \quad (4.6)$$

Observamos que para $\Delta=0$, $\Omega_1=\Omega_2=\Omega_0$ y la función partición se transforma en un cristal de Einstein de N átomos con frecuencia característica Ω_0 .

$$Q = \left(\frac{1}{e^{\beta\Omega_0} - 1} \right)^N \quad (4.7)$$

No se ha tomado en cuenta en la función partición el término correspondiente a la energía de punto cero, ni el término correspondiente a la fuerza de restitución.

Calcularemos primeramente la energía libre del sistema. La energía libre esta dada por la ecuación

$$A = \frac{N\alpha\Delta^2}{2} + \frac{N(\Omega_1+\Omega_2)}{4} - \frac{1}{\beta} \ln Q \quad (4.8)$$

que para nuestro caso es

$$A(\Delta) = \frac{N\alpha\Delta^2}{2} + \frac{N}{2} \left[\frac{\Omega_1}{2} - kT \ln(1-e^{-\beta\Omega_1}) + \frac{\Omega_2}{2} - kT \ln(1-e^{-\beta\Omega_2}) \right] \quad (4.9)$$

Estudiaremos la variación de la energía libre en función del parámetro de deformación Δ . Para ello hacemos una expansión a segundo orden en Δ .

Haremos uso de un pequeño lema para simplificar los cálculos.

Supongamos que tenemos una función

$$h(\Delta) = \frac{1}{2} [g(\Delta) + g(-\Delta)] \quad (4.10)$$

entonces

$$\begin{aligned} h(\Delta) &\approx h(0) + \Delta h'(0) + \frac{\Delta^2}{2} h''(0) \\ &\approx g(0) + \frac{\Delta^2}{2} g''(0) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Si tomamos $g(\Delta) = f(\Omega_1)$ entonces $g(-\Delta) = f(\Omega_2)$ (ver 4.3), y

$$g''(0) = f'(\Omega_0) \Omega_1''(0) + f''(\Omega_0) (\Omega_1'(0))^2 \quad (4.12)$$

De 4.2 deducimos que

$$\Omega_1'(0) = 1 \quad \text{y} \quad \Omega_1''(0) = -1 \quad (4.13)$$

Finalmente concluimos que

$$\frac{1}{2} [f(\Omega_1) + f(\Omega_2)] \approx f(\Omega_0) + \frac{\Delta^2}{2} [-f'(\Omega_0) + f''(\Omega_0)] \quad (4.14)$$

Si aplicamos este lema a la ecuación 4.9 obtenemos

$$A \approx A_0 + N \frac{\Delta^2}{2} \left[\alpha - \frac{1}{2} - \frac{1}{e^{\beta\Omega_0} - 1} - \frac{\beta\Omega_0 e^{\beta\Omega_0}}{(e^{\beta\Omega_0} - 1)^2} \right] \quad (4.15)$$

donde A_0 es la energía libre sin deformación

$$A_0 = N \left[\frac{\Omega_0}{2} - kT \ln(1 - e^{-\beta\Omega_0}) \right] \quad (4.16)$$

El término con Δ^2 en la ecuación 4.10 es siempre negativo si no se toma en cuenta la magnitud α , que corresponde a la energía elástica necesaria para producir la deformación. De no ser por α , la energía libre tendería siempre a disminuir con la dimerización y, por consiguiente, se esperaría que la cadena se deforme espontáneamente. En la realidad, esta disminución de la energía libre debe competir con la fuerza de restitución que tiende a mantener equiespaciadas a las moléculas de la cadena y, según el signo de la diferencia, la cadena será estable o tenderá a deformarse.

La cadena será estable y tenderá a permanecer equiespaciada si

$$\alpha > \eta(\beta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\Omega_0} - 1} + \frac{\beta\Omega_0 e^{\beta\Omega_0}}{(e^{\beta\Omega_0} - 1)^2} \quad (4.17)$$

En cambio la dimerización se hará favorable si $\alpha < \eta(\beta)$.

La función $\eta(\beta)$ es una función monótonamente decreciente de β y por lo tanto es una función creciente de la temperatura ($\beta=1/kT$). Esto nos indica que la fase dimerizada se encontrará sobre una cierta temperatura crítica T_c y la fase no dimerizada se encontrará debajo de esta temperatura. En la figura 4.1 se grafica la función $\eta(T)$

En la figura se observa la temperatura crítica que resulta al tomar $\alpha = 1$. También se puede observar que en el caso de $\alpha < 1/2$, no hay intersección con la curva, por lo tanto ocurrirá que para toda temperatura $\alpha < \eta(T)$ y la cadena siempre tenderá a dimerizarse. La temperatura crítica se obtiene resolviendo la ecuación trascendental

$$\alpha = \eta(\beta_c) = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta_c} - 1} + \frac{\beta_c e^{\beta_c}}{(e^{\beta_c} - 1)^2} \quad (4.18)$$

Para $\alpha=1$, la temperatura crítica resulta

$$kT_c = 0.49 \hbar\Omega_0 \quad (4.19)$$

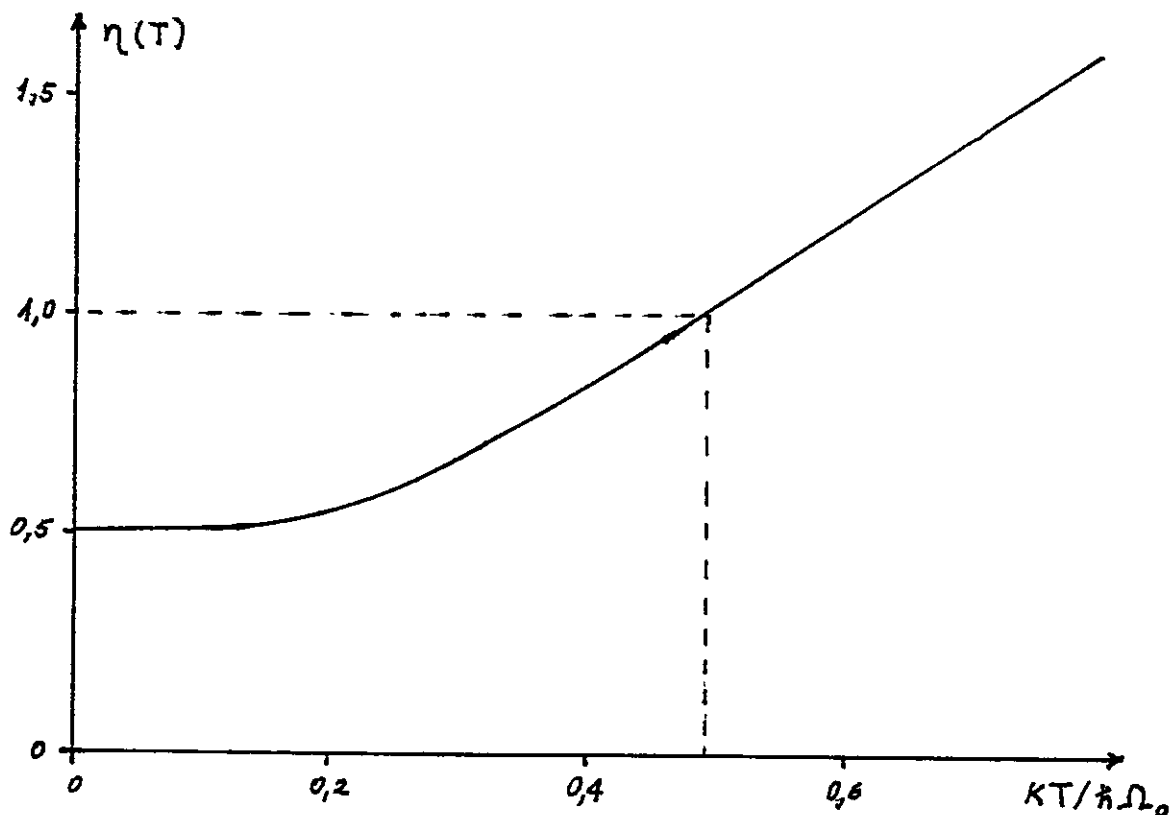


Fig. 4.1 Funcion $\eta(T)$

Hacemos notar en este punto una anomalía en el comportamiento de este sistema al compararlo con el sistema de electrones en una cadena donde ocurre la transición de Peierls discutida en un capítulo anterior. En la transición de Peierls la dimerización es más favorable a temperatura baja, cuando los electrones no tienen la suficiente energía para saltar la brecha. En cambio para nuestro caso resulta que la dimerización se hace más favorable a temperatura alta, y a temperatura baja se estabiliza la configuración con las moléculas equiespaciadas.

Para comprender esto en mas detalle estudiaremos el comportamiento de la energía interna y la entropía del sistema.

La energía interna del sistema esta dada por

$$E(\Delta) = \frac{N\alpha\Delta^2}{2} + \frac{N(\Omega_1 + \Omega_2)}{4} + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \quad (4.20)$$

∴

$$E = \frac{N\alpha\Delta^2}{2} + \frac{N(\Omega_1 + \Omega_2)}{4} + \frac{N}{2} \left[\frac{\Omega_1}{2} + \frac{\Omega_1}{e^{\beta\Omega_1} - 1} + \frac{\Omega_2}{2} + \frac{\Omega_2}{e^{\beta\Omega_2} - 1} \right] \quad (4.21)$$

y usando el lema anterior

$$\begin{aligned} E &\approx E_0 + N \frac{\Delta^2}{2} \left[\alpha - \frac{1}{2} - \frac{1}{e^{\beta} - 1} - \frac{(\beta + \beta^2)e^{\beta}}{(e^{\beta} - 1)^2} + \frac{2\beta^2 e^{2\beta}}{(e^{\beta} - 1)^3} \right] \\ &= E_0 + N \frac{\Delta^2}{2} \left[\alpha - \xi(\beta) \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde

$$E_0 = N \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta} - 1} \right) \quad (4.23)$$

en las últimas dos ecuaciones hemos hecho explícitamente $\Omega_0=1$ de acuerdo a nuestra convención inicial de tomar $\hbar=1$ y $\Omega_0=1$.

La función $\xi(\beta)$ es una función monótonamente creciente de β y por lo tanto es una función decreciente de la temperatura T . Cuando $T \rightarrow 0$, $\xi(\beta) \rightarrow 1/2$; luego, desde el punto de vista de la energía interna, a la cadena le conviene dimerizarse solo a bajas temperaturas y siempre que $\alpha < 1/2$. A medida que aumenta la temperatura el balance de energía interna no favorece la dimerización; sin embargo sabemos que la energía libre

disminuye lo cual sólo se explicaría mediante el aumento de la entropía.

Calculemos entonces la entropía $TS = E - \Delta$

$$TS = E_0 - \Delta_0 + N \frac{\Delta^2}{2} \left[\frac{\beta^2 e^\beta (e^\beta + 1)}{(e^\beta - 1)^3} \right] \quad (4.24)$$

Constatamos en esta ecuación que el término que acompaña a Δ^2 es siempre positivo y creciente con la temperatura, lo que verifica nuestra hipótesis de que la dimerización ocurre gracias al aumento de entropía.

La temperatura crítica a partir de la cual la cadena equiespaciada se hace inestable depende de α según (4.18). α es un parámetro que decrece a medida que aumenta la anarmonicidad del sistema (ver 4.5). A medida que disminuye la anarmonicidad, aumenta el valor de α y crece también la temperatura crítica. Al aumentar la temperatura crítica aumentarán las fluctuaciones en la amplitud de oscilación de las moléculas y la aproximación del potencial para desplazamientos pequeños comienza a ser dudosa y habría que tomar en consideración términos de orden superior en los desplazamientos. Al considerar por ejemplo un término cuártico en los x_1 , aparece en la energía un término adicional proporcional a Δ^4 . Este término no afecta a la temperatura crítica pero puede hacer que las fluctuaciones en la amplitud de los desplazamientos permanezcan acotadas.

DISPERSION DE NEUTRONES SOBRE LA CADENA

La dispersión de neutrones sobre un cristal arroja información acerca de su estructura. La dispersión elástica de neutrones, al igual que la dispersión de rayos X, puede dar cuenta de distorsiones y desviaciones de la estructura periódica del cristal (25,26,27). En la figura siguiente se muestra el montaje experimental usado corrientemente en mediciones de dispersión de neutrones.

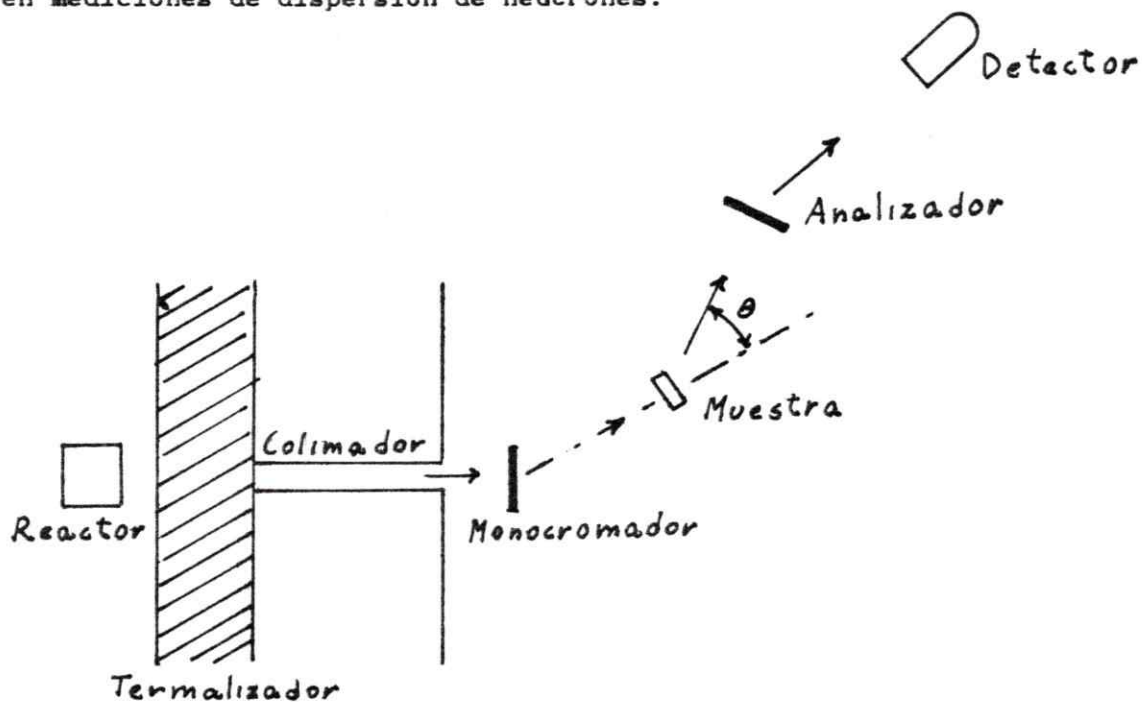


Fig. 5.1: Montaje experimental en dispersión de neutrones

Los neutrones rápidos producidos en el reactor pierden su energía en el material termalizador del reactor, usualmente agua, o son termalizados mediante algún otro material, por ejemplo parafina. De esta manera, se obtienen neutrones con energías del orden de 0.1 eV o menor, que resultan adecuados para experimentos de difracción. Estos neutrones son monocromados por un cristal seleccionándose una única longitud de onda para hacer la dispersión coherente. La radiación coherente de neutrones incide sobre la muestra y es analizada en energía por un segundo cristal. Finalmente la radiación es contabilizada en un detector. Se hace un barrido en el ángulo θ para observar la posición de los picos

Al dispersarse elásticamente un neutrón sobre una estructura cristalina, el neutrón conserva su longitud de onda pero no así el vector de onda. El neutrón emerge en algunos ángulos según la condición de Bragg. Supongamos que incide un haz coherente de neutrones sobre la muestra. (Llamaremos k_i al vector de onda del haz incidente y k_f el vector de onda del haz emergente. Definimos la variación del vector de onda q como

$$q = k_i - k_f \quad (5.1)$$

La amplitud de probabilidad de que un neutrón con momentum k_i se disperse emergiendo con momentum k_f es proporcional a

$$e^{-W(q)} \sum_{\mu} e^{i q \cdot x_{\mu}} \quad (5.2)$$

donde x_{μ} son los vectores de red y $W(q)$ es el factor de Debye-Waller

(25,26). El factor de Debye-Waller modula los picos de difracción, atenuando la intensidad a medida que aumenta el ángulo de dispersión. La suma de exponenciales es la que determina la posición de los máximos de intensidad y calcularemos este término para el caso de una cadena unidimensional dimerizada (ver figura 1.2).

En una cadena unidimensional dimerizada los vectores de red tienen componente en una sola dirección y su valor es

$$x_{\mu} = \mu a + (-1)^{\mu} \Delta \quad (5.3)$$

si denotamos q a la componente de q a lo largo de la cadena tenemos que

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} e^{iqx_{\mu}} &= \sum_{\mu} e^{iq(\mu a + (-1)^{\mu} \Delta)} \\ &= \sum_{\mu \text{ par}} e^{iq(\mu a + \Delta)} + \sum_{\mu \text{ impar}} e^{iq(\mu a - \Delta)} \\ &= \sum_{\nu} e^{iq(2\nu a + \Delta)} + \sum_{\nu} e^{iq((2\nu+1)a - \Delta)} \\ &= \left[\sum_{\nu} e^{i2q\nu a} \right] \left[e^{iq\Delta} + e^{iqa} e^{-iq\Delta} \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

Por otro lado, se tiene que

$$\sum_{\eta=-M}^M e^{i\eta x} = \frac{\text{sen}((2M+1)x/2)}{\text{sen}(x/2)} \quad (5.5)$$

El número de términos de la suma en (5.5) es de $N=2M+1$. Deducimos de aquí que para una cadena de N átomos, podemos escribir

$$\sum_{\mu} e^{i q \mu a} = \frac{\text{sen}(Nqa/2)}{\text{sen}(qa/2)} \quad (5.6)$$

En el miembro izquierdo de la ecuación (5.4) la suma sobre μ comprende los N átomos de la cadena y por lo tanto la suma sobre ν en el segundo miembro de la ecuación comprende $N/2$ términos. De esto podemos inferir que

$$\sum_{\nu} e^{i 2q\nu a} = \frac{\text{sen}(Nqa/2)}{\text{sen}(qa)} \quad (5.7)$$

La probabilidad de que un neutrón con momentum k_i se disperse emergiendo con momentum k_f es proporcional al módulo cuadrado de la amplitud de probabilidad. Es decir es proporcional a

$$e^{-2W(q)} \left| \sum_{\mu} e^{i q \cdot x_{\mu}} \right|^2 \equiv P \quad (5.8)$$

Reemplazando (5.4) esta expresión se convierte en

$$P = e^{-2W(q)} \left| \sum_{\nu} e^{i 2q\nu a} \right|^2 \left| e^{i q \Delta} + e^{i qa} e^{-i q \Delta} \right|^2 \quad (5.9)$$

En esta expresión se reconocen tres términos que se denominan factor de Debye-Waller, factor de estructura del cristal, y factor de forma; en este mismo orden. Ahora reemplazamos (5.7) en (5.9) para obtener

$$P = e^{-2W(q)} \frac{\text{sen}^2(Nqa/2)}{\text{sen}^2(qa)} 4\cos^2(q(\alpha/2 - \Delta)) \quad (5.10)$$

Por otro lado

$$\begin{aligned} \cos^2(q(\alpha/2 - \Delta)) &= \cos^2(q\alpha/2)\cos^2(q\Delta) + \text{sen}(q\Delta)\text{sen}(q\alpha) \\ &+ \text{sen}^2(q\alpha/2)\text{sen}^2(q\Delta) \end{aligned} \quad (5.11)$$

debemos ahora reemplazar esto último en (5.10), pero antes de hacerlo observemos que la región de interés es donde se anula el denominador de dicha expresión, es decir donde $\text{sen}(qa) \approx 0$.

Por lo tanto en la región de interés

$$\cos^2(q(a/2-\Delta)) \approx \cos^2(qa/2)\cos^2(q\Delta) + \text{sen}^2(qa/2)\text{sen}^2(q\Delta) \quad (5.12)$$

Reemplazando esto último en (5.10) obtenemos

$$P = e^{-2W(q)} \left[\frac{\text{sen}^2(Nqa/2)}{\text{sen}^2(qa/2)} \cos^2(q\Delta) + \frac{\text{sen}^2(Nqa/2)}{\cos^2(qa/2)} \text{sen}^2(q\Delta) \right] \quad (5.13)$$

El primer término de la expresión entre paréntesis corresponde a la distribución de intensidad de una cadena sin dimerizar (ver 5.6) modulada por un factor $\cos^2(q\Delta)$. En esta distribución los picos de intensidad se localizan según la condición

$$q = 2n\pi/a \quad (5.14)$$

Cuando se dimeriza levemente la cadena aparecen nuevos picos, modulados por un factor $\text{sen}^2(q\Delta)$. Estos nuevos picos son más tenues en intensidad que los primeros, y se localizan según la condición

$$q = (2n+1)\pi/a \quad (5.15)$$

Supongamos que la radiación incidente es perpendicular al eje de la cadena. Por tratarse de dispersión elástica tenemos que

$$k_1^2 = k_f^2 \quad ; \quad |k_1| = |k_f| \quad (5.16)$$

Si θ es el ángulo entre k_1 y k_f entonces (ver fig. 5.2)

$$|q| = 2|k_1| \text{ sen}(\theta/2) \quad (5.17)$$

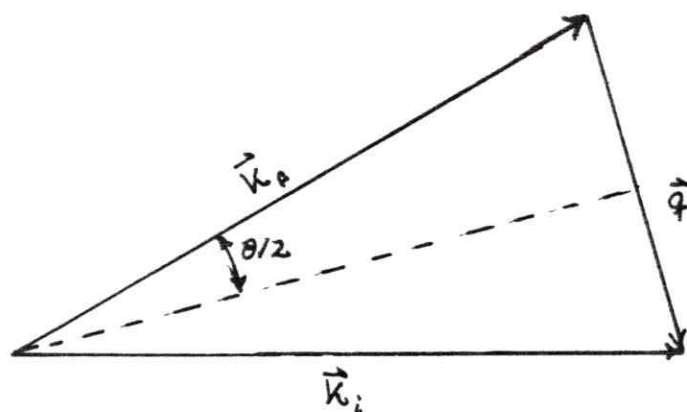


Fig. 5.2

Si consideramos ángulos pequeños de dispersión, entonces q sólo tendrá componente a lo largo del eje de la cadena, y tendremos que

$$|q| \approx q$$

Por lo tanto

$$q = 2|k_1| \text{ sen}(\theta/2) \quad (5.18)$$

Combinando esta ecuación con (5.14) tenemos la localización de los picos más intensos que cumplen la ley de Bragg de una cadena no dimerizada

$$2|k_1| \text{ sen}(\theta/2) = 2n\pi/a \quad (5.19)$$

Y combinando (5.18) con (5.15) tenemos la localización de los picos menos intensos

$$2 |k_1| \sin(\theta/2) = (2n+1)\pi/a \quad (5.20)$$

Los picos menos intensos aparecen intercalados entre los primeros, equidistantes de ellos.

En conclusión, al dimerizarse una cadena unidimensional, aparecen nuevos picos, tenues, entre medio de los originales. Esto constituye entonces una manera de observar experimentalmente un cambio en la periodicidad de la cadena.

CONCLUSIONES

Hemos encontrado que en un sólido unidimensional, las interacciones bosón-bosón pueden inducir un cambio de fase estructural. Este resultado se obtuvo mediante la aplicación de una aproximación adiabática a un modelo idealizado de cadena molecular unidimensional, donde dos modos de vibración de la cadena se acoplan generando la interacción bosón-bosón. Esta interacción es la que produce una inestabilidad estructural.

El método usado fue considerar una deformación de la cadena, a saber una dimerización, que consiste en desplazar en una cantidad fija molécula por medio de la cadena, aumentando al doble la periodicidad de la cadena. Cuando la energía libre se ve favorecida por esta deformación, decimos que la fase no deformada es inestable y por lo tanto ocurre una transición estructural. La teoría no predice el tamaño de la deformación ni tampoco el tipo de deformación. El hecho de que la energía libre disminuya con la dimerización no significa que esta sera la estructura que adoptará la cadena pues podría haber otra estructura, por ejemplo trimerización o cuadrimerización que disminuya aún más la energía libre del sistema.

La inestabilidad estructural ocurre a partir de cierta temperatura crítica T_c . Bajo esta temperatura crítica, la cadena no deformada, es decir, la cadena con sus moléculas uniformemente espaciadas es estable. Cuando la temperatura es mayor que T_c , entonces la cadena tenderá a deformarse, ya sea dimerizándose o adoptando cualquiera otra estructura

distinta a la original. Este último hecho se considera una anomalía pues en las transiciones estructurales conocidas, por ejemplo la de Peierls (1), la fase no deformada se encuentra sobre la temperatura crítica y la fase deformada bajo T_c .

El tipo de transición que se predice en esta teoría puede ser observado preferentemente en cadenas aislantes de moléculas, donde los electrones de conducción no juegan un papel importante. Debido al hecho de que la inestabilidad estructural involucra un cambio en la periodicidad de la cadena, la transición de fase podría ser observada mediante experimentos de dispersión de neutrones. En la presente tesis se discute lo que se mediría en el caso de que la cadena le ocurra una dimerización.

REFERENCIAS

- 1) R.F. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Cap. 5); Oxford University Press, London (1955).
- 2) L.R. Melby et al., *Jour. Am. Chem. Soc.* **84**, 3374 (1962).
- 3) W.A. Little, *Phys. Rev. A* **13A**, 1416 (1964).
- 4) L.B. Coleman et al., *Solid State Comm.* **12**, 1125 (1973).
- 5) G.A. Thomas et al., *Phys. Rev. B* **13**, 5105 (1976).
- 6) F. Denoyer et al., *Phys. Rev. Lett.* **35**, 445 (1975).
- 7) Mermin, *Physical Review* **176**, 250 (1968).
- 8) Landau & Lifshitz, *Fisica Estadística* §152, Reverte (1971).
- 9) T.J. Kistemaker et al., *Acta Cryst. B* **30**, 763 (1971).
- 10) R.H. Blessing & P. Coppers, *Solid State Comm.* **15**, 215 (1974).
- 11) A.J. Schultz et al., *Jour. Am. Chem. Soc.* **98**, 3194 (1976).
- 12) H. Morawitz, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 801 (1976).
- 13) H. Gutfreund & M. Weger, *Phys. Rev. B* **16**, 1753 (1977).
- 14) H. A. Mook & C.R. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 801 (1976).
- 15) A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press (1973).
- 16) R. Kubo & T. Nagamiya, *Solid State Physics* (Cap. 18); Mc Graw Hill (1969).
- 17) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Advanced topic F); John Willey & Sons (1971).
- 18) N.N. Bogoliubov, *The Theory of Superconductivity*; Gordon & Breach N.Y. (1962).
- 19) Su, Schrieffer & Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).

- 19) Su, Schrieffer & Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).
- 20) E. Freeberg, *Theory of Quantum Fluids* (p. 104); Academic Press N.Y. (1969).
- 21) Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Cap. 15); Willey Int. (1961).
- 22) N.N. Bogoliubov, *Jour. Phys. USSR* **9**, 23 (1947).
- 23) J. G. Valatin, *Nuovo Cimento* **7**, 843 (1958).
- 24) K. Huang, *Statistical Mechanics* (p. 259); John Willey & Sons (1963).
- 25) J.T. Devreese, R.P. Evrard & V.E. van Doren, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*; Plenum Press N.Y. (1979).
- 26) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Cap. 2); John Willey & Sons (1971).
- 27) J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Cap. 2); Academic Press N.Y. (1974).
- 28) J.H.P. Colpa, *Physica A* **93**, 327 (1978).
- 29) C. Tsallis, *Jour. of Phys.* **19**, 277 (1978).
- 30) M. Abramowitz, *Handbook of Math. Functions*, (Cap. 17), Dover (1972)