

UCH-FC
MAG-F
HS19
011

**ESTUDIO TEORICO DE CONDUCTORES UNIDIMENSIONALES
PARA SISTEMAS FINITOS**

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

FACULTAD DE CIENCIAS

por

CARLOS EDUARDO HENRIQUEZ ACOSTA

Enero de 1989



Patrocinante: Profesor Jaime Roessler B.

Facultad de Ciencias
Universidad de Chile

**INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER**

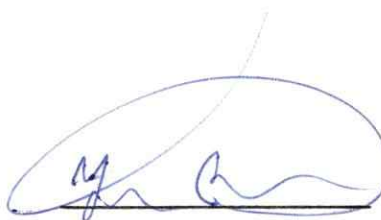
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el Candidato

CARLOS EDUARDO HENRIQUEZ ACOSTA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias con mención en Física.

Patrocinante de Tesis

Prof. Jaime Roessler B.



Comisión Informante de Tesis

Dr. Rodrigo Ferrer

Dr. David Gottlieb

Dr. Miguel Kiwi



ESTUDIO TEORICO DE CONDUCTORES UNIDIMENSIONALES
PARA SISTEMAS FINITOS

RESUMEN

Se analiza el modelo de Hubbard para un sistema de pocos átomos evaluando en detalle diversas magnitudes termodinámicas como: energía interna, calor específico, entropía, energía libre de Helmholtz y los distintos parámetros de correlación electrónica.

Este análisis se hace variando la temperatura (T), así como los parámetros del sistema tales como: transferencias electrónica a primeros y segundos vecinos (t_1 y t_2), repulsión coulombiana intraatómica (V_0), y repulsión coulombiana interatómica a primeros y segundos vecinos (V_1 y V_2).

El presente trabajo permite variar continuamente la topología; si $t_2 = 0$ tenemos la topología unidimensional; al tomar $t_1 = t_2$ tenemos un tetraedro, y si $t_1 = 0$ tenemos dos cadenas desconectadas, cada cadena con dos átomos. Variando los parámetros del sistema podemos movernos continuamente entre estas tres soluciones.



INDICE

	Página
Resumen	
Capítulo I	
Introducción	1
Capítulo II	
Descripción del Modelo	4
1. Hamiltoniano de Hubbard generalizado	4
2. Características Físicas del Modelo	8
3. Efecto de una Pequeña transferencia electrónica	10
4. Soluciones del Modelo de Heisenberg J_1 y $J_2 \neq 0$	23
Capítulo III	
Modelo de Hubbard generalizado para cuatro centros	30
Capítulo IV	
Descripción de las Setenta Funciones	37
1. Construcción de las funciones bases asociadas a las distintas representaciones irreducibles	41

2. Obtención del Hamiltoniano en distintos espacios de Representación Irreductibles	52
3. Tablas de Matrices	59
Capítulo V	
Termodinámica del sistema	62
Capítulo VI	
Estudio de soluciones numéricas	78
1. Soluciones con $t_1 \neq 0$ y $t_2 = 0$	78
2. Soluciones con $t_1 \neq 0$ y $t_2 \neq 0$	99
3. Consideraciones adicionales	106
Conclusiones	111
Apéndice	116
Referencias	126

CAPITULO I

INTRODUCCION

Existe una enorme cantidad de trabajos en relación a sistemas de electrones interactuantes. Un modelo muy popular en tal sentido es el modelo de Hubbard (Hubbard 1963, 1964), el cual es apropiado para sistemas de banda estrecha (i.e. estados de Wannier cuasi-atómicos) y permite entender cómo la teoría convencional de electrones no interactuantes puede fallar en cuanto a predecir el carácter metálico o aislador de algunos sólidos (Adler, 1968).

La interacción coulombiana a primeros vecinos fué introducida en el modelo de Hubbard para describir el comportamiento de conductores orgánicos cuasi-unidimensionales del tipo TTF-TCNO (Hubbard, 1978) y ella enriquece las posibilidades del modelo; por ejemplo, abre la posibilidad de formación de ondas de carga. En el presente trabajo introduciremos un elemento más: tranferencia electrónica a segundos vecinos; ello equivale a una alteración de la topología unidimensional (figura 1-1) pudiendo por ejemplo llevar a la frustación del antiferromagnetismo (E. Marsch et.al, 1977). Hacemos notar que, para una cadena de cuatro átomos,

el caso $t_1 = t_2$ corresponde a un tetraedro; Falicov y R.H. Victora (1985) analizaron este caso particular mostrando que tal sistema tiene una gran gama de comportamientos posibles.

El modelo de Hubbard generalizado no posee solución exacta, salvo para situaciones particulares; por ejemplo Lieb y Wu (1968) resolvieron exactamente el modelo de Hubbard para sistemas unidimensionales a $T = 0^{\circ}\text{K}$, transferencia electrónica entre sitios primeros vecinos ($t_2 = 0$), y sólo repulsión intra-atómica ($V_1 = 0$ y $V_2 = 0$). Hubbard (1978) discute soluciones exactas del modelo generalizado para una repulsión intra-atómica infinita ($V_0 \rightarrow \infty$). La ausencia de una solución exacta del problema general ha exigido el desarrollo de numerosas aproximaciones, como el método variacional de Gutzwiller (1965); los operadores de excitación de Laura Roth (1969); la aproximación de campo medio de Cabib y Callen (1975) y Bulka (1978) para el modelo de Hubbard generalizado; métodos Monte Carlo (Hirsch y Scalapino (1983); Hirsch(1985)).

Una forma de obviar las dificultades inherentes al problema de electrones interactuantes consiste en limitarse a modelos simples, como el de Hubbard, y por otro lado sólo considerar un número finito de electrones y centros atómicos, de modo que el número de estados posibles del sistema sea finito. Asimismo las simetrías de la particular configuración elegida puede ser de gran utilidad para separar el estado de Hilbert como suma directa de subespacios de baja dimensión.

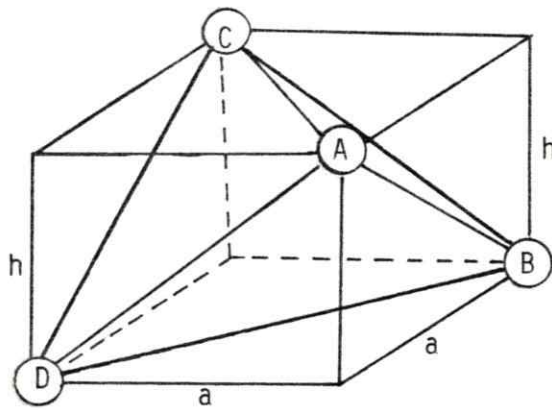
En esta dirección tenemos los trabajos de Shiba y Pincus (1972) que estudian el modelo simple de Hubbard (sin repulsión interatómica, $V_1 = 0$) y sólo transferencia a primeros vecinos, ($t_2 = 0$) a temperatura

arbitraria; el trabajo de Fernández, Kiwi y Roessler (1981) que estudian el modelo generalizado de Hubbard a $T = 0^{\circ}\text{K}$ y por último el trabajo de J. Takimoto e Y. Toyozawa donde estudian el efecto de distorsiones de la red en el modelo de Hubbard analizando un sistema de cuatro átomos.

En el presente trabajo estudiamos un sistema de cuatro átomos digamos A, B, C, D, con la disposición geométrica de la figura (1-1). Trabajamos a temperatura arbitraria, e incluimos transferencia electrónica a segundos vecinos y repulsión coulombiana interatómica a primeros y segundos vecinos; ello representa una considerable generalización respecto a trabajos anteriores. Sin embargo, nuestro estudio sólo considerará grados de libertad electrónicos ignorándose el acoplamiento electrón fonón.

Configuración Geométrica del Sistema

Figura (1-1)



Si $h = 0$ tenemos la geometría de un cuadrado

Si $h = a$ tenemos la geometría de un tetraedro

Si $h \gg a$ tenemos la geometría de dos dímeros independientes.

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL MODELO

Antes de empezar el estudio de nuestro cúmulo de 4 átomos, haremos una breve discusión del modelo generalizado de Hubbard para un sistema unidimensional con un número arbitrario de átomos.

a) Hamiltoniano de Hubbard Generalizado:

Trabajaremos con un sólo estado monoelectrónico por átomo y dirección se spin (aproximación de una banda y ausencia de degeneración orbital), llamamos $c_{\ell\sigma}^+$ ($c_{\ell\sigma}$) al operador de creación (destrucción) respectivamente de un estado de Wannier en el sitio ℓ y dirección de spin σ . No incluiremos grados de libertad vibracionales.

Al introducir la repulsión coulombiana e-e, el hamiltoniano del sistema contiene una gran cantidad de términos, pero nos limitaremos sólo a los considerados por Hubbard (1978) en su versión generalizada del modelo.

$$\check{H} = \check{T} + \check{H}_0$$

$$\check{T} = \sum_{\ell=1}^N \sum_{h=1} \sum_{\sigma} t_h [C_{\ell+h\sigma}^+ C_{\ell\sigma} + C_{\ell\sigma}^+ C_{\ell+h\sigma}] \quad (2-1)a$$

$$\check{H}_0 = \sum_{\ell=1}^N [V_0 \check{n}_{\ell\uparrow} \check{n}_{\ell\downarrow} + \sum_{h=1} V_h \check{q}_{\ell} \check{q}_{\ell+h}]$$

donde N es el número de átomos en la cadena; la orientación del spin electrónico se simboliza por \uparrow (\downarrow) cuando $\sigma = \frac{1}{2}$ ($-\frac{1}{2}$) respectivamente; $\check{n}_{\ell\sigma} = C_{\ell\sigma}^+ C_{\ell\sigma}$ es el operador de número de electrones de spin σ en el sitio ℓ ; finalmente $\check{q}_{\ell} = \check{n}_{\ell\uparrow} + \check{n}_{\ell\downarrow}$ es la carga en el sitio ℓ .

El primer término de \check{H} , \check{T} , describe la transferencia electrónica entre dos sitios de la red, ℓ_1 y ℓ_2 , teniendo ésta la amplitud t_h , cuando $\ell_2 - \ell_1 = h$; los t_h se conocen como las integrales de transferencia.

El segundo término (\check{H}_0) describe la repulsión electrón-electrón, donde V_0 corresponde a la repulsión entre dos electrones en un mismo sitio y V_h es la repulsión electrónica entre sitios a una distancia h .

Dado que los electrones son fermiones, los operadores $C_{\ell\sigma}^{(+)}$ cumplen las reglas de anticonmutación.

$$\{C_{\ell\sigma}, C_{\ell'\sigma'}^+\} = C_{\ell\sigma} C_{\ell'\sigma'}^+ + C_{\ell'\sigma'}^+ C_{\ell\sigma} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2-2)a$$

$$\{C_{\ell\sigma}, C_{\ell'\sigma'}\} = 0 \quad (2-2)b$$

Llamamos $|0\rangle$ al estado vacío (ausencia de electrones); se cumple

$$c_{\ell\sigma}|0\rangle = 0 \quad (2-3)$$

En el presente trabajo nos limitaremos a una topología cuasi-unidimensional, esto significa que el sistema posee simetría translacional (al introducir condiciones de borde cíclicas) en una dirección. Si suponemos que $t_h = 0$ cuando $h \geq 3$, podemos representar la topología del sistema como la cinta indicada en figura (2-1).

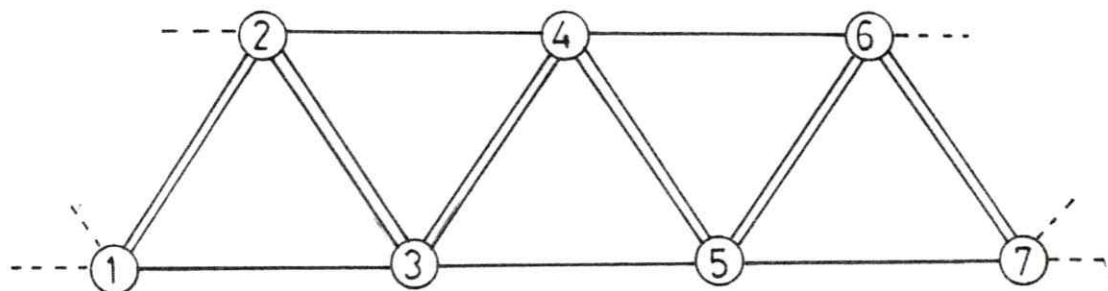


Figura (2-1)

Acá las uniones dobles indican las transferencias a primeros vecinos, y las uniones simples a segundos vecinos. Una generalización natural de esta geometría corresponde a una red helicoidal. (D. Gottlieb y F. Melo, 1988).

En el presente trabajo supondremos que el número de electrones, N_e , coincide con el número de sitios, $N_e = N$; este caso es de especial interés de acuerdo a lo discutido por Roessler, Ferrer y B. Glass

(1979). Existiendo $2N$ estados monoeléctricos (al considerar spin), la dimensión del espacio de Hilbert del sistema de N electrones es

$$\binom{2N}{N}.$$

b) Características Físicas del Modelo.

i) Caso Límite $\tilde{T} = 0$.

Para entender la Física del presente modelo, consideraremos inicialmente el caso límite $\tilde{T} = 0$ (i.e. $t_h = 0 \forall h$), y supongamos que sólo V_0 y V_1 son no nulos.

El estado base se obtendrá por simples consideraciones electrostáticas, existiendo dos casos bien distintos entre sí:

1) Estado tipo Heitler-London (HL); acá cada átomo está ocupado por un sólo electrón

$$c_{1\sigma_1}^+ c_{2\sigma_2}^+ \dots c_{N\sigma_N}^+ |0\rangle =: |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \quad (2-4)$$

existen 2^N estados de este tipo, degenerados entre sí en el caso $\tilde{T} = 0$. En figura (2-2)a se simboliza uno de estos estados

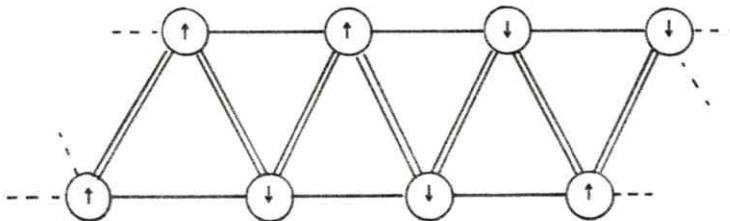


Figura (2-2)a

2) Estado tipo "Onda de Carga" (OC) de período 2.

En este caso se alternan cargas positivas (sitios sin electrones) y negativas (sitios doblemente ocupados), como se indica en figura (2-2)b; existen dos estados de este tipo, también degenerados en el caso $\vec{T} = 0$; uno de ellos es

$$c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow}^+ c_{3\uparrow}^+ c_{3\downarrow}^+ c_{5\uparrow}^+ c_{5\downarrow}^+ \dots |0\rangle \quad (2-5)$$

y el otro se obtiene de (2-5) a través de una translación en un espaciado atómico.

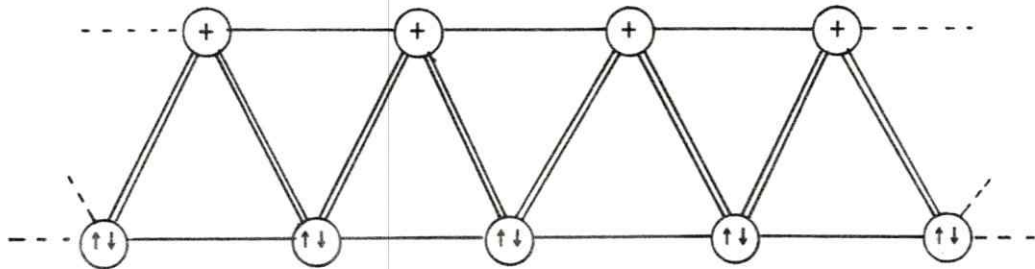


Figura (2-2)b

La energía de los casos vistos anteriormente es puramente electrostática, y para el estado (2-4) sólo contempla repulsión a primeros vecinos.

$$E_{HL} = NV_1 \quad (2-6)a$$

A su vez el estado (2-5) sólo contempla repulsión intraatómica

$$E_{OC} = (N/2)V_0 \quad (2-6)b$$

Comparando (2-6)a,b concluimos que, si $V_0 > 2V_1$, el estado base es tipo H-L mientras que si $V_0 < 2V_1$ el estado base es tipo Onda de Carga. Es fácil convencerse que cualquier otra disposición de carga eléctrica posee mayor energía.

ii) Efecto de una pequeña transferencia electrónica $t_h \neq 0$.

Las excitaciones elementales de la configuración H-L aparecen en la figura (2-3) y para la configuración Onda de Carga en la figura (2-4).

a) : Heitler-London

b) : Excitación elemental de energía $V_0 - V_1$, pares $e^- - h^+$ primeros vecinos.
Par $e^- - h^+$ "ligado"

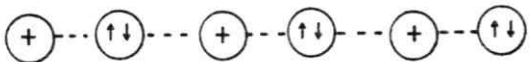
c) : Excitación elemental de energía V_0 , pares $e^- - h^+$ separados..

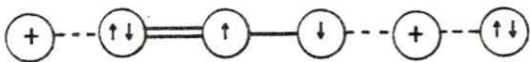
Figura (2-3)

En la figura (2-3), cada unión continua átomo-átomo simboliza una contribución V_1 (repulsión a primeros vecinos) a la energía electrostática; la ausencia de repulsión electrónica entre átomos primeros vecinos se simboliza con una línea punteada.

En la red hay $2N$ posibles ubicaciones del par e^-h^+ ligado (o sea, con e^-h^+ primeros vecinos), y por tanto $2N2^{N-2}$ estados posibles, asociados a este tipo de excitaciones.

Figura (2-4)

a)  : Onda de carga

b)  : Excitación elemental de energía $3V_1 - V_0$, proceso de una etapa.

El par e^-h^+ de la figura (2-3)b implica la existencia de un sitio doblemente ocupado (con energía asociada V_0), y la desaparición de la repulsión a primeros vecinos en torno al átomo ionizado positivamente, que rebaja en $-2V_1$ la energía coulombiana, pero además tenemos un incremento de la repulsión coulombiana en $+V_1$ en la unión entre los sitios negativo y neutro; sumando estas tres contribuciones tenemos una energía total para esa excitación de $V_0 - V_1$. Al separar el par e^-h^+

en más de un espaciado de red, la energía de formación del par sube a V_0 , figura (2-3)c.

Razonamientos análogos se pueden hacer con las excitaciones elementales de las ondas de carga, figura (2-4)a.

En la tabla siguiente (2-5) se resumen las características de estas dos posibles configuraciones del estado base.

Tabla (2-5)

Configuraciones	Energía	Degeneración	Energía excitación elemental	
Heitler-London ($V_0 > 2V_1$)	NV_1	2^N	$V_0 - V_1$	V_0
Onda de carga ($V_1 < 2V_1$)	$\frac{1}{2} NV_0$	2	$3V_1 - V_0$	$4V_1 - V_0$

Según la tabla anterior, las configuraciones H-L y O-C (onda de carga) son localmente estables ante rearrreglos individuales en las posiciones electrónicas; de hecho para H-L (estable si $V_0 > 2V_1$) se tiene $V_0 - V_1 > V_1 > 0$; para O-C (estable si $V_0 < 2V_1$) se tiene $3V_1 - V_0 > V_1 > 0$.

Se puede verificar que tales configuraciones son de menor energía que cualquier otra posible disposición de carga del sistema de N átomos (Ver Mazumdar y Campell, 1985).

Las dos soluciones estudiadas anteriormente son radicalmente distintas; mientras la solución H-L posee degeneración 2^N , la solución onda de carga posee sólo degeneración 2.

Los estados excitados también poseen degeneración múltiple por ejemplo, hay $2N \cdot 2^{N-2}$ posibles estados con un par e^-h^+ vecino (figura (2-3)b). Para las ondas de carga, la primera excitación (figura (2-4)b) tiene degeneración $4N$ para este caso; es decir, bastante menor que en el caso H-L (lo mismo ocurre con el estado base). Esto ya permite predecir que las características físicas de ambos sistemas son radicalmente distintas, ya que un sistema con soluciones H-L del estado base debe aumentar su entropía rápidamente con la temperatura, mientras que en el sistema onda de carga, la entropía empieza a aumentar a muy altas temperaturas, es decir cuando se ha generado un número apreciable de excitaciones elementales, que requieren una alta entrega de energía.

Asimismo en las soluciones de onda de carga los spines electrónicos están apareados en los sitios ocupados formando singletes del tipo $C_{\ell\uparrow}^+ C_{\ell\downarrow}^+$; por el principio de Pauli no es posible disponer los spines paralelos ($C_{\ell\uparrow}^+ C_{\ell\uparrow}^+ \equiv 0$), lo que indica que cuando dominan las ondas de carga el sistema no muestra una respuesta magnética, sino que a muy altas temperaturas, en particular esto indica que la susceptibilidad magnética debe ser muy baja. Contrariamente para el caso en que dominan las soluciones H-L, el principio de Pauli no impide la existencia de soluciones magnéticas entre los 2^N estados degenerados en el nivel fundamental. Al conectar la transferencia electrónica, $t_h \neq 0$, la degeneración del estado base se remueve. En el caso en que dominan un estado base del tipo

ondas de carga los dos estados degenerados se conectan sólo a un orden muy alto de teoría de perturbaciones sobre \check{T} , ello lleva a un desdoblamiento en energía del orden de $\left[\frac{t}{V}\right]^N$; uniendo lo anterior con la baja degeneración del estado base, podemos decir que el efecto de la transferencia electrónica no es acá transcendental en el caso en que $t_1 \ll V_0, V_1$. Contrariamente para un estado base tipo H-L, la forma como se remueve la degeneración 2^N es de vital importancia para entender las características físicas del sistema, como se muestra a continuación.

iii) Relación entre el Modelo de Hubbard y el Modelo de Heisenberg para hopping y repulsión a distancia arbitraria.

El cálculo detallado de la derivación del modelo de Heisenberg a partir del modelo de Hubbard, se muestra en el apéndice I aquí nos limitaremos a mostrar los resultados y a explicar la física involucrada.

El primer paso a realizar consiste en hacer una transformación unitaria, que elimina a primer orden el término de energía cinética; después se efectúa una proyección en la base Heitler London, esta proyección equivale a resolver variacionalmente \check{H} , restringiéndonos a un subespacio de dimensión 2^N dentro del espacio total de dimensión $\begin{bmatrix} 2N \\ N \end{bmatrix}$.

$$\check{H} = \check{H}_0 + \check{T} \quad (2-7)a$$

con

$$\check{H}_0 = \sum_{\ell} [V_0 n_{\ell\uparrow} n_{\ell\downarrow} + \sum_j V_j q_{\ell} q_{\ell+j}] \quad (2-7)b$$

$$\check{T} = \sum_{\ell\sigma} \sum_j t_j [C_{\ell\sigma}^+ C_{\ell+j\sigma} + H.C] = \sum_j T_j$$

La forma más general de un autoestado de \check{H} , $\check{H}\psi_v = E_v \psi_v$,

es

$$|\psi_v\rangle = \sum_{\{m_{\ell\sigma}\}} K\{m_{\ell\sigma}\} \pi' C_{\ell\sigma}^+ |0\rangle \quad (2-7)c$$

hay $\left[\begin{smallmatrix} 2N \\ N \end{smallmatrix} \right]$ configuraciones $\{m_{\ell\sigma}\}$, K es un número (constante) que depende de la configuración tomada; π' es el producto que sólo incluye los factores $C_{\ell\sigma}^+$ cuando $m_{\ell\sigma} = 1$.

Además se cumple:

$$\sum_{\ell\sigma} m_{\ell\sigma} = Ne \quad (Ne \text{ número de electrones})$$

apliquemos el operador unitario $e^{\check{S}}$ (con $\check{S}^+ = -\check{S}$ antihermítico) a (2-7)a; obtenemos

$$\check{H}\psi_v = E_v \psi_v \quad \text{donde} \quad (2-8)a$$

$$\check{H} = e^{\check{S}} \check{H}_e e^{-\check{S}}; \quad \check{\psi}_v = e^{\check{S}} \psi_v; \quad e^{\check{S}} |0\rangle = |\tilde{0}\rangle \quad (2-8)b$$

con

$$e^{\check{S}} C_{\ell\sigma}^+ e^{-\check{S}} = \tilde{C}_{\ell\sigma}^+ \quad (2-8)c$$

$$|\tilde{\psi}_v\rangle = \sum_{\{m_{\ell\sigma}\}} K\{m_{\ell\sigma}\} \pi' \tilde{C}_{\ell\sigma}^+ |0\rangle \quad (2-8)d$$

es decir al transformar $\psi_v \rightarrow \tilde{\psi}_v$, se mantienen las constantes inalteradas y sólo cambiamos $C_{\ell\sigma}^+ \rightarrow \tilde{C}_{\ell\sigma}^+$, lo mismo para con \check{H} que es idéntico a \check{H} en dependencia funcional. Sólo cambiamos $C_{\ell\sigma} \rightarrow \tilde{C}_{\ell\sigma}$;

pero si expresamos \tilde{H} en la vieja base, hay cambios en la dependencia funcional y se cumple:

$$\tilde{H} = \check{H} + [\check{S}, \check{H}] + \frac{1}{2} [\check{S}[\check{S}, \check{H}]] + \frac{1}{3} [\check{S}, [\check{S}, \check{H}]] + \dots \quad (2-9)$$

El objetivo de esta operación es eliminar la parte lineal en t_j , logramos esto definiendo S como sigue:

$$[\check{S}, \check{H}_0] = -\check{T} \quad (2-10)$$

Además descartamos terminos del orden de t_j^3 en (2-9); obteniendo para (2-9):

$$\tilde{H} = \check{H}_0 + \frac{1}{2} [\check{S}, \check{T}] =: \check{H}_0 + \check{W} \quad (2-11)$$

Trabajaremos perturbativamente sobre \check{W} . Empezaremos suponiendo que $V_0 > 2V_1$, de modo que el estado base de \check{H}_0 (relación (2-1)a) es del tipo H-L con degeneración 2^N ; sea \mathcal{H}_0 tal espacio de degeneración; sus funciones bases las designaremos por $\{|0, u\rangle | u = 1, 2, \dots, 2^N\}$.

$$\check{H}_0 |0, u\rangle = E_0 |0, u\rangle, \quad u = 1, 2, \dots, 2^N \quad (2-12)a$$

con

$$E_0 = NV_1 \quad (2-12)b$$

El proyector sobre \mathcal{H}_0 lo designaremos por

$$P_0 = \sum_u |0u\rangle \langle 0u| \quad (2-13)$$

SPALEK, OLES y CHAO (1981) dan expresiones explícitas para este proyector.

Como es sabido (LANDAU y LIFSHITZ (1967)), a orden cero de teoría de perturbaciones, las autofunciones de energía se obtienen diagonalizando el operador:

$$P_0 \check{W} P_0 = \check{H}_W \quad (2-14)$$

En este punto conviene reinterpretar el significado de los operadores $C_{l\sigma}$ y $\tilde{C}_{l\sigma}$; de acá en adelante $\tilde{C}_{l\sigma}^+$ creará un electrón de spin σ en el sitio l ; el vacío será $|\tilde{0}\rangle$, y el hamiltoniano \tilde{H} , de modo que (2-8)a es la ecuación de autoenergías, con autofunciones $\tilde{\psi}_v$. Usando (2-8)c podemos expresar los $C_{l\sigma}$ como combinación lineal de los $\tilde{C}_{l\sigma}$. De este modo al considerar un estado de \mathcal{H}_0 , $|0u\rangle = C_{1\sigma_1}^+ C_{2\sigma_2}^+ \dots C_{N\sigma_N}^+ |0\rangle$, y expandirlo en función de los operadores $\tilde{C}_{l\sigma}$, ya no tendremos simplemente un estado H-L, sino que éste aparecerá acompañado por una superposición de otras configuraciones que contienen pares e^-h^+ ; tales configuraciones se interpretan como los estados intermedios, que aparecen cuando el operador de energía cinética \check{T} conecta dos estados H-L.

En el apéndice se obtiene el operador \check{S} despejándolo de la relación (2-10), y a partir de allí se evalúa relación (2-14); allí se trabaja considerando una repulsión coulombiana V_r entre electrones a una distancia

r, sin restringir a-priori el alcance de dicha repulsión. Después de cierto trabajo se concluye para (2-14),

$$\check{H}_W = \sum_{\ell=1}^N \sum_{r>0} J_r \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+r} \quad (2-15)a$$

con

$$J_r = \frac{4 t_r^2}{(V_0 - V_r)} \quad (2-15)b$$

y

$$\vec{S}_\ell = \sum_{\sigma, \sigma'} [S]_{\sigma\sigma'} C_{\ell\sigma}^\dagger C_{\ell\sigma} \quad (2-15)c$$

acá $[S]_{\sigma\sigma'}$, es la componente $\sigma\sigma'$ del trio de matrices de Pauli asociadas a spin $\frac{1}{2}$,

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right\} \quad (2-15)d$$

El operador \check{H}_W corresponde al hamiltoniano de Heisenberg; su acción sobre los estados H-L de \mathcal{H}_0 corresponde a intercambiar los spines electrónicos entre los distintos sitios de la red; esto último se precisa al introducir los operadores asociados

$$P_{ij} = 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{1}{2} = \left[\vec{S}_i + \vec{S}_j \right]^2 - 1 \quad (2-16)$$

(recordar que $\vec{S}_i^2 = \frac{3}{4} = \vec{S}_j^2$ dado que en \mathcal{H}_0 el spin total por sitio vale $\frac{1}{2}$)

Analizamos la acción de P_{ij} concentrándonos sólo en los electrones en los sitios i y j ; tales electrones pueden estar en estado singlete (spin total $S=0$), o triplete ($S=1$),

$$|S=0, M=0\rangle =: \frac{1}{\sqrt{2}} [c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ - c_{i\downarrow}^+ c_{j\uparrow}^+] |0\rangle \quad \text{a)}$$

$$|S=1, M=1\rangle =: c_{i\uparrow}^+ c_{j\uparrow}^+ |0\rangle \quad \text{b)}$$

(2-17)

$$|S=1, M=0\rangle =: \frac{1}{\sqrt{2}} [c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ + c_{i\downarrow}^+ c_{j\uparrow}^+] |0\rangle \quad \text{c)}$$

$$|S=1, M=-1\rangle =: c_{i\downarrow}^+ c_{j\downarrow}^+ |0\rangle \quad \text{d)}$$

invirtiendo (2-17) se tiene:

$$c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,0\rangle + |0,0\rangle] \quad \text{a)}$$

(2-18)

$$c_{i\downarrow}^+ c_{j\uparrow}^+ |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,0\rangle - |0,0\rangle] \quad \text{b)}$$

Dado que $(\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 |S,M\rangle = S(S+1) |S,M\rangle$, $S = 0, 1$, concluimos de (2-16)

$$P_{ij} |S,M\rangle = (-1)^{S+1} |S,M\rangle, \quad S = 0, 1 \quad \text{(2-19)}$$

De (2-17) b,d y (2-19) sigue que P_{ij} deja inalterado un estado con $\sigma_i = \sigma_j$; si $\sigma_i \neq \sigma_j$, por ejemplo $\sigma_i = \uparrow$, $\sigma_j = \downarrow$, entonces, de (2-18) y (2-19),

$$\begin{aligned}
 P_{ij} c_{i\uparrow}^+ c_{j\downarrow}^+ |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1,0\rangle + (-1)^{\uparrow} |0,0\rangle] \\
 &= c_{i\downarrow}^+ c_{j\uparrow}^+ |0\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2-20}$$

habiendo un resultado análogo para el caso $i = \downarrow$, $j = \uparrow$. En términos generales podemos decir

$$P_{ij} |\sigma_1 \dots \sigma_i \dots \sigma_j \dots\rangle = |\sigma_1 \dots \sigma_j \dots \sigma_i \dots\rangle
 \tag{2-21a}$$

donde

$$|\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle = c_{1\sigma_1}^+ c_{2\sigma_2}^+ \dots c_{N\sigma_N}^+ |0\rangle
 \tag{2-21b}$$

De este modo, salvo por una constante aditiva, el hamiltoniano de Heisenberg intercambia los spines electrónicos entre los distintos sitios de la red; para obtener estados estacionarios de este hamiltoniano necesitamos en general superposiciones de muchos estados del tipo (2-21)b.

Para entender porqué H_W intercambia los spines electrónicos, notemos que de acuerdo a las aproximaciones que hemos realizado (ver por ejemplo relaciones (2-9)-(2-11)) estamos reteniendo procesos de segundo orden en teoría de perturbaciones sobre \check{H} , procesos que deben conectar dos estados H-L. Como es bien sabido (LANDAU & LIFSHITZ 1967), cuando la perturbación \check{H} es idénticamente nula al proyectarla sobre el espacio de degeneración de un nivel E_0 (en nuestro caso, el espacio \mathcal{H}_0 ; $E_0 = NV_1$), entonces se hace necesario diagonalizar en el espacio de degeneración el operador

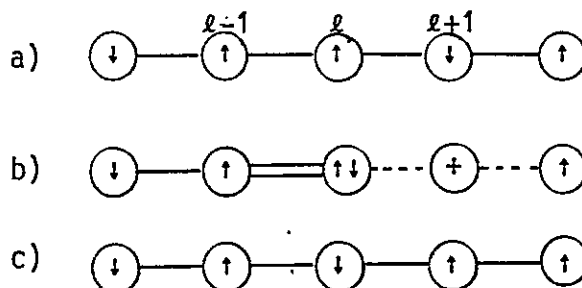
$$\check{W} = \sum_{\Gamma} \check{T} \frac{(\Gamma) \langle \Gamma |}{(E_0 - E_{\Gamma})} \check{T} \quad (2-22)$$

acá los estados $|\Gamma\rangle$ son autoestados de \check{H}_0 con autovalores E_{Γ} , y la suma sobre Γ tiene la restricción $E_{\Gamma} \neq E_0$. Los estados $|\Gamma\rangle$ se interpretan como "estados virtuales" intermediarios entre dos configuraciones H-L, siendo $E_{\Gamma} - E_0$ la energía asociada al proceso "virtual" de excitación $|0, \mu\rangle \rightarrow |\Gamma\rangle$. Hacemos notar que el operador \check{W} de relación (2-14) coincide con (10)c, mostrado en el apéndice, de modo que el análisis de LANDAU & LIFSHITZ es equivalente al procedimiento de la transformación unitaria seguido en el apéndice.

Al considerar transferencia a primeros vecinos ($\check{T} \equiv \check{T}^{(1)}$), el efecto de $\check{T}^{(1)}$ sobre estados H-L es generar un par e^-h^+ del tipo indicado en la figura (2-3)b, que tiene un costo energético $E_{\Gamma} - E_0 = V_0 - V_1$; posteriormente este estado $|\nu\rangle$ es convertido en un nuevo H-L por el operador $\check{T}^{(1)}$ del lado derecho de (2-22).

Ilustramos este proceso en la figura (2-6) primero mostramos el estado H-L sobre el cual aplicamos el operador (2-22): pensemos en el término particular de $\check{T}^{(1)} c_{\ell\downarrow}^+ c_{\ell+1\downarrow}$, que lleva un spin \downarrow desde $\ell+1$ a ℓ , figura (2-6)b

Figura (2-6)



El segundo operador $\hat{T}^{(1)}$ a la izquierda de (2-22) puede llevar a dos posibles estados H-L el original de la figura (2-6)a, o bien el indicado en (2-6)c que corresponde a la acción del término $c_{\ell+1}^+ c_{\ell}$.

Contrastando los estados de figura (2-6)a y (2-6)c vemos que se han intercambiado los valores de S_z entre los sitios ℓ y $\ell+1$ mediante un proceso de transferencia electrónica a través del estado intermedio "virtual" de la figura (2-6)b. Estos procesos de transferencia electrónica representan un cierto grado de deslocalización electrónica, que tiende a reducir la energía cinética del sistema (lo cual es moderadamente alta para una configuración H-L pura dado el carácter localizado de los electrones); este es el origen de los pares e^-h^+ que visten los estados H-L, que mencionamos anteriormente.

Para completar la discusión volvamos al estado H-L de la figura (2-6)a; al analizar procesos de transferencia electrónica entre los sitios $\ell-1$ y ℓ vemos que ellos están bloqueados cinemáticamente, pues los spines son paralelos, y por lo tanto no pueden disponerse en un mismo átomo lo cual excluye la generación de un par e^-h^+ en los sitios $(\ell-1, \ell)$. Si todos los spines fueran paralelos (estados H-L ferromagnético) estarían bloqueado todos los procesos virtuales de transferencia electrónica, y no habría modo de reducir la energía cinética a través de estos procesos de intercambio.

Esto justifica el porqué en el Hamiltoniano (2-15)a, las constantes J_r son positivas. De hecho, si suponemos por ejemplo que la transferencia a primeros vecinos, $J_1 \gg J_2, J_3 \dots$, entonces los estados

de más baja energía deben cumplir con $\vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+1} < 0$, es decir deben ser básicamente antiparalelas las orientaciones de spines de átomos vecinos, en concordancia con la condición de permitir procesos virtuales de transferencia electrónica entre sitios vecinos a fin de reducir la energía cinética.

iv) Solución del Modelo de Heisenberg obtenido anteriormente para

$$J_1 \text{ y } J_2 \neq 0.$$

En sistemas pequeños; por ejemplo cuatro átomos, las ecuaciones (2-15)a,b,c siguen siendo válidas, salvo que se alteran el número de parejas a segundos vecinos; en este caso $N = 4$ vale $\frac{N}{2} = 2$ es decir obtenemos:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = E_0 + 2J_1[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1] & \quad (2-23)a \\ + 2J_2[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4] & \end{aligned}$$

con

$$E_0 = 4V_1 + 2V_2 - 2J_1 - J_2 \quad (2-23)b$$

$$2J_1 = \frac{4t_1^2}{(V_0 - V_1)} \quad ; \quad 2J_2 = \frac{4t_2^2}{(V_0 - V_2)} \quad (2-23)c$$

Según Capítulo III ecuación (3-5) podemos desprendernos de la repulsión a segundos vecinos, definiendo $I = V_0 - V_2$ y $V = V_1 - V_2$ así en la ecuación (2-23)c obtenemos:

$$2J_1 = \frac{4t_1^2}{(I-V)} ; \quad 2J_2 = \frac{4t_2^2}{I} \quad (2-23)d$$

Definiendo $\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$ y $\vec{S}'' = \vec{S}_2 + \vec{S}_4$ las ecuaciones (2-23)a,b cambian a:

$$\tilde{H} = E_0 - 3J_2 + J_1[\vec{S}' + \vec{S}'']^2 + (J_2 - J_1)(\vec{S}')^2 + (\vec{S}'')^2 \quad (2-24)a$$

Los autoestados de (2-24)a son del siguiente tipo

$$|S', S''; S, M_S\rangle = \sum_{m_1 + m_2 = M_S} \langle S'_{m_1} S''_{m_2} | S M_S \rangle |S'_{m_1}\rangle |S''_{m_2}\rangle \quad (2-24)b$$

Los valores posibles para S' y S'' son 0 o 1. En la siguiente tabla (2-7) mostramos la solución de (2-24)a (los autovalores se encuentran trivialmente, los autoestados los construimos fijandonos en los valores de S' , S'' , S ; la representación irreducible a la cual pertenecen los autovalores es mostrada en detalle en el Capítulo IV, i).

Tabla (2-7)

S'	S	deg	Autoestado Salvo E_0	R.I.	Función tipo (autoestado)
0	0	1·1=1	$-3J_2$	A_1	$\frac{1}{2} (A_1^+ C_1^+ - A_1^- C_1^-) (B_1^+ D_1^+ - B_1^- D_1^-)$
0	1	2·3=6	$-J_2$	E	$\frac{1}{\sqrt{2}} A_1^+ C_1^+ (B_1^+ D_1^+ - B_1^- D_1^-)$ $\frac{1}{\sqrt{2}} B_1^+ D_1^+ (A_1^+ C_1^+ - A_1^- C_1^-)$
1	1	0	$J_2 - 4J_1$	B_1	$\frac{1}{\sqrt{6}} [A_1 B_1 C_1 D_1 + A_1 B_1 C_1 D_1 - \frac{1}{2} \{A_1 B_1 C_1 D_1 + A_1 B_1 C_1 D_1 + A_1 B_1 C_1 D_1 + A_1 B_1 C_1 D_1\}]$
1	1	1·3=3	$J_2 - 2J_1$	A_2	$\frac{1}{2} [A_1 B_1 C_1 D_1 + A_1 B_1 C_1 D_1 - A_1 B_1 C_1 D_1 - A_1 B_1 C_1 D_1]$
1	1	2	$J_2 + 2J_1$	B_1	$A_1 B_1 C_1 D_1$

De la tabla anterior encontramos que los posibles estados bases son A_1 y B_1 con $S = 0$ para J_1 y $J_2 \geq 0$, si $J_2 > J_1$ el estado fundamental es A_1 y para $J_2 < J_1$ el estado base es B_1 .

Calculemos correlación de spin a primeros y segundos vecinos a $T = 0^\circ\text{K}$ (por átomo).

$$\Lambda_1 = \langle S_1 \cdot S_2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial J_1} E_{gs} \quad (2-25)a$$

$$\Lambda_2 = \langle S_1 \cdot S_3 \rangle = \frac{1}{2} \frac{2}{N} \frac{\partial}{\partial J_2} E_{gs} \quad (2-26)b$$

Para el cálculo de Λ_1 y Λ_2 usamos el teorema de Hellmann-Feynman:

$$\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle = \frac{\partial E_{gs}}{\partial \lambda}$$

donde E_{gs} es la energía del estado base; ver tabla (2-7).

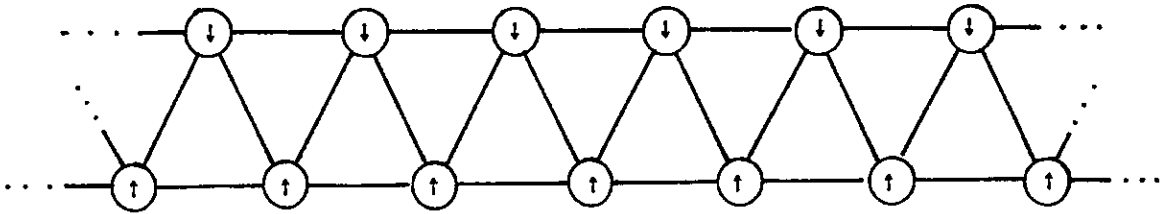
En la siguiente tabla (2-8) mostramos los resultados.

Tabla (2-8)

J_1/J_2	Estado base	Λ_1	Λ_2
> 1	B_1	$-1/2$	$1/4$
< 1	A_1	0	$-3/4$

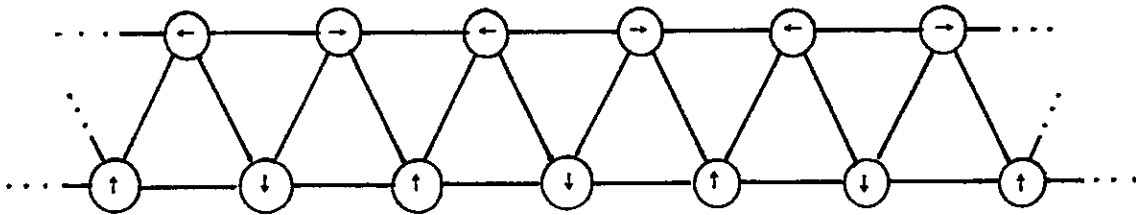
De la tabla anterior concluimos que hay una transición paramétrica al cruzar desde la zona $J_1 > J_2$ a la zona $J_1 < J_2$, cambiando tanto Λ_1 como Λ_2 . En la figura (2-9)a y (2-9)b mostramos este cambio de correlación; estos resultados serán nuevamente estudiados y mostrados en los gráficos de Λ_1 y Λ_2 Capítulo IV en el modelo de Hubbard.

Figura (2-9)a



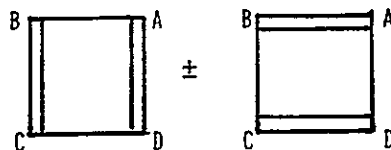
$J_1 > J_2$: Orden antiferromagnético a primer vecino.

Figura (2-9)b



$J_1 < J_2$: Orden antiferromagnético a segundos vecinos.

Es interesante mostrar que los estados base del hamiltoniano de Heisenberg $\psi_{B_1}^{S=0}$ y $\psi_{A_1}^{S=0}$ (ver tabla (2-7)) pueden ser descrito como superposición del siguiente tipo (Resonating-Valence-bonds de Anderson; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$):



donde

$$\square \equiv \frac{1}{2} [D_{\uparrow}A_{\downarrow} - D_{\downarrow}A_{\uparrow}][B_{\uparrow}C_{\downarrow} - B_{\downarrow}C_{\uparrow}] = \psi_{R_1} \quad (2-27)a$$

$$\square \equiv \frac{1}{2} [A_{\uparrow}B_{\downarrow} - A_{\downarrow}B_{\uparrow}][C_{\uparrow}D_{\downarrow} - C_{\downarrow}D_{\uparrow}] = \psi_{R_2} \quad (2-27)b$$

se comprueba facilmente lo siguiente:

$$\psi_{B_1}^{S=0} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi_{R_2} - \psi_{R_1}] \quad (2-27)c$$

$$\psi_{A_1}^{S=0} = -[\psi_{R_1} + \psi_{R_2}] \quad (2-27)d$$

Notar que $\langle \psi_{R_1} | \psi_{R_2} \rangle = -1/2$ no son ortogonales (2-27)e

CAPITULO III

MODELO DE HUBBARD GENERALIZADO PARA CUATRO CENTROS

Particularizaremos el hamiltoniano (2-1) al caso de cuatro centros; llamando A, B, C, D, a dichos centros, A_{σ}^{+} , B_{σ}^{+} , C_{σ}^{+} , D_{σ}^{+} a los respectivos operadores de creación de estado de Wannier con spin σ , tenemos:

$$\check{H} = \check{H}_0 + \check{T} \quad (3-1)$$

$$\check{T} = t_1 \sum_{\sigma} ((A_{\sigma}^{+} + C_{\sigma}^{+})(B_{\sigma} + D_{\sigma}) + Hc)$$

$$t_2 \sum_{\sigma} (A_{\sigma}^{+} C_{\sigma} + B_{\sigma}^{+} D_{\sigma} + Hc)$$

$$\check{H}_0 = V_0(\check{n}_{A\downarrow} \check{n}_{A\uparrow} + \check{n}_{B\downarrow} \check{n}_{B\uparrow} + \check{n}_{C\downarrow} \check{n}_{C\uparrow} + \check{n}_{D\downarrow} \check{n}_{D\uparrow})$$

$$+ V_1(\check{q}_A \check{q}_B + \check{q}_B \check{q}_C + \check{q}_C \check{q}_D + \check{q}_D \check{q}_A)$$

$$+ V_2(\check{q}_A \check{q}_C + \check{q}_B \check{q}_D)$$

donde $\check{n}_A = A_{\sigma}^{+} A_{\sigma}$; $\check{q}_A = \check{n}_{A\uparrow} + \check{n}_{A\downarrow}$, y análogamente para B, C, D. es claro que

$$\check{q}_A + \check{q}_B + \check{q}_C + \check{q}_D = \check{N}_e \quad (3-2)$$

Usando la idempotencia de $\check{n}_{i\sigma}$; $(\check{n}_{i\sigma})^2 = \check{n}_{i\sigma}$, se tiene

$$\check{q}_i^2 = \check{q}_i + 2\check{n}_{i\uparrow}\check{n}_{i\downarrow} \quad (3-3)$$

Elevando al cuadrado (3-2) y combinando con (3-3) se tiene

$$\begin{aligned} \check{N}_e^2 = \check{N}_e + 2(\sum_i \check{n}_{i\uparrow}\check{n}_{i\downarrow} + \check{q}_A\check{q}_B + \check{q}_B\check{q}_C + \check{q}_C\check{q}_D + \\ + \check{q}_D\check{q}_A + \check{q}_A\check{q}_C + \check{q}_B\check{q}_D) \end{aligned} \quad (3-4)$$

Usando (3-4) nos desprendemos de la repulsión a segundos vecinos en \check{H}

$$\begin{aligned} \check{H}_0 = V_2 \frac{N_e(N_e-1)}{2} + I [\check{n}_{A\uparrow}\check{n}_{A\downarrow} + \check{n}_{B\uparrow}\check{n}_{B\downarrow} \\ + \check{n}_{C\uparrow}\check{n}_{C\downarrow} + \check{n}_{D\uparrow}\check{n}_{D\downarrow}] + V [\check{q}_A\check{q}_B + \check{q}_B\check{q}_C \\ + \check{q}_C\check{q}_D + \check{q}_D\check{q}_A] \end{aligned} \quad (3-5)$$

donde $I = V_0 - V_2$ y $V = V_1 - V_2$.

Asumimos $N_e = N = 4$, de modo que nuestro espacio de Hilbert del sistema de 4 electrones conste de $\begin{bmatrix} 2N \\ N_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 \\ 4 \end{bmatrix} = 70$ estados linealmente independientes.

La disposición geométrica del sistema (figura 3.1) corresponde al grupo de simetría D_{2d} ; al considerar la simetría de rotaciones rígidas de Spin, el grupo de simetría del hamiltoniano se amplía a:

$$g(H) = D_{2d} \times SO_3, \quad \text{con } SO_3 = \{e^{-i\vec{S}\cdot\vec{\varphi}}\} \quad (3-6)$$

siendo $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C + \vec{S}_D$ el Spin total, o generador de rotaciones rígidas de Spin.

Como es bien sabido, los autoestados de H se clasifican según las representaciones irreducibles (R.I.) de $G(H)$; las R.I. de SO_3 corresponden a valores definidos de \vec{S}^2 , digamos $S(S+1)$; en el caso $N_e = 4$ se tiene $S = 0, 1, 2$.

Disposición Geométrica del Sistema

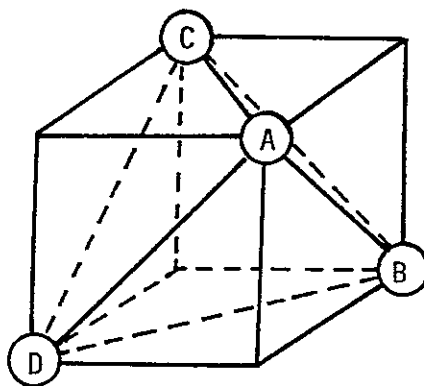


Figura 3-1

Los planos $\{\sigma_d\}$ intercambian $B \rightleftharpoons D$ o bien $A \rightleftharpoons C$; los ejes U_2 corresponden a intercambiar $A \rightleftharpoons D$, $B \rightleftharpoons C$ o bien $A \rightleftharpoons B$, $C \rightleftharpoons D$: la operación C_2 intercambia $A \rightleftharpoons C$, $B \rightleftharpoons D$, y por último S_4 intercambian ciclicamente $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$.

En la tabla adjunta indicamos las cinco clases de equivalencia de D_{2d} y sus cinco R.I. (figura 3-2).

Tabla de caracteres

D_{2d}	e	C_2	$2S_4$	$2\sigma_d$	$2U_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	-1	1
B_2	1	1	-1	1	-1
E	2	2	0	0	0

Figura 3-2

Las representaciones irreducibles de $G(H)$ las clasificaremos como $D^{\Gamma}(D_{2d}) \times D^S(SO_3)$ con $S = 0, 1, 2$ y $\Gamma = A_1, A_2, B_1, B_2, E$, que son los R.I. de D_{2d} .

En vista de (3-6), clasificaremos los autoestados de \hat{H} como $\psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)}$, teniéndose en cuenta que

$$\sum_H \psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)} = E_{S\Gamma}^{(u)} \psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)} \quad (3-7)a$$

con $M = -s, \dots, s$ y $\alpha = 1 \dots g_\Gamma$ o sea (S, Γ) son los índices de R.I. de $G(H)$, (M, α) son los índices de base; M corresponde a la componente Z del Spin total:

$$(S_{AZ} + S_{BZ} + S_{CZ} + S_{DZ})\psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)} = M \psi_{SM, \Gamma\alpha}^u \quad (3-7)b$$

y $\alpha = 1, 2 \dots g_\Gamma$ es el índice de degeneración de la R.I. de (D_{2d}) ; $g_\Gamma = 1$ salvo para la R.I. $E(D_{2d})$, donde $g_\Gamma = 2$ (ver primera columna de tabla de caracteres).

El índice u es un índice de enumeración de las distintas copias de R.I. (S, Γ) de $G(H)$ contenidas en el espacio de Hilbert del sistema.

Según (3-7), la degeneración del nivel $E_{S\Gamma}^u$ es $(2S+1)g_\Gamma$, siendo $(2S+1)$ la degeneración de Spin.

Llamamos $\mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$ al subespacio de \mathcal{H} engendrado por la base $\{\psi_{SM, \Gamma\alpha}^u | (SM, \Gamma\alpha) \text{ fijo, y } u \text{ variable}\}$ y $d_{S\Gamma}$ su dimensión, expresamos el espacio de Hilbert total como sumas directas de los subespacios $\mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{S=0}^2 \bigoplus_{\Gamma}^5 \bigoplus_{M=-S}^S \bigoplus_{\alpha=1}^{g_\Gamma} \mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$$

Ante esta separación, el hamiltoniano adquiere una estructura de bloques donde cada bloque opera en un distinto subespacio $\mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$. Llamamos $\{\varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)} | i=1 \dots d_{S\Gamma}\}$ a una base cualquiera de $\mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$ (que no necesariamente diagonaliza H); como es bien sabido de la teoría de grupos (Tinkhan 198, apuntes de teoría de Grupos de J.Roessler 1982), se cumple:

$$\langle \varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)} | H | \varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(j)} \rangle = \delta_{S\bar{S}} \delta_{M\bar{M}} \delta_{\Gamma\bar{\Gamma}} \delta_{\alpha\bar{\alpha}} H_{ij}^{S\Gamma} \quad (3-9)$$

La relación (3-9) corrobora la estructura de bloques de H recién mencionada; adicionalmente ella implica que tales bloques no dependen de los índices de degeneración M , α , como era natural esperar.

Escribiero el autoestado $\psi_{SM, \Gamma\alpha}^u$ en esta base

$$\psi_{SM, \Gamma\alpha}^u = \sum_{i=1}^{d_{S\Gamma}} c_i^{(u)} \varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)} \quad (3-10)a$$

la ecuación de autovalores (3-7) se reduce a una ecuación matricial

$$\begin{bmatrix} H_{11}^{(S, \Gamma)} & H_{12}^{(S, \Gamma)} & \dots & H_{1d}^{(S, \Gamma)} \\ H_{21}^{(S, \Gamma)} & \dots & \dots & H_{2d}^{(S, \Gamma)} \\ \vdots & & & \\ H_{d1}^{(S, \Gamma)} & \dots & \dots & H_{dd}^{(S, \Gamma)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_d \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_d \end{bmatrix} \quad (3-10)b$$

aquí abreviamos $d_{S\Gamma} = d$. Las $d_{S\Gamma}$ soluciones de la ecuación secular (3-10)b $\{E_{S\Gamma}^{(u)} | u = 1, \dots, d_{S\Gamma}\}$ son los autoestados de energía de este bloque del Hamiltoniano. Dado que las matrices $\left[H_{ij}^{(S\Gamma)} \right]$ no dependen de los índices (M, α) la degeneración $(2S+1)g$ resulta natural; la razón de tal degeneración se debe al hecho que es posible obtener las $(2S+1)g_{\Gamma}$ funciones $\psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)}$ a partir de una cualquiera de ellas, al

aplicar sobre esta última combinaciones lineales de operaciones de simetría de $G(H)$.

En vista de la reciente discusión, podemos resumir la tarea a realizar a continuación como sigue:

- i) Obtener las bases $\{\varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)}\}$ de los distintos espacios $\mathcal{L}_{SM, \Gamma\alpha}$ en que se descomponen \mathcal{X} ; como recién se indicó, para SR fijo basta limitarse a un sólo índice de base (M, α) ; en general consideraremos el caso $M = +S$
- ii) A partir de las funciones bases, y del hamiltoniano (relaciones (3-1) y (3-5), debemos obtener las matrices $\left| H_{ij}^{SR} \right|$ de dimensión $d_{SR} \times d_{SR}$
- iii) Diagonalizando estas matrices obtener los autoenergía y autofunciones del hamiltoniano.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DE LAS SETENTA FUNCIONES (ESTADOS) DE π

Los prototipos de estas funciones se clasifican del siguiente modo:

a) Configuración tipo Heitler-London.

Cada átomo contiene un solo electrón, de modo que es eléctricamente neutro (figura (4-1)a); los estados de este tipo son

$$A_{\sigma_1}^+ B_{\sigma_2}^+ C_{\sigma_3}^+ D_{\sigma_4}^+ |0\rangle \text{ con } \sigma_i = \uparrow \downarrow \quad (4-1)$$

En total existen $2^4 = 16$ configuraciones y se construyen de la siguiente forma, al acoplar $A_{\sigma_1}^+$ y $C_{\sigma_2}^+$ se obtiene spin total $\vec{S}_{AC} = 1$ o 0 , también al acoplar $B_{\sigma_3}^+$ con $D_{\sigma_4}^+$ se obtiene spin total $\vec{S}_{BD} = 1$ o 0 .

Finalmente acoplamos \vec{S}_{AC} con \vec{S}_{BD} al spin total $\vec{S} = (\vec{S}_A + \vec{S}_C) + (\vec{S}_B + \vec{S}_D)$; obtenemos (al considerar el factor de degeneración del spin total, $2S+1$) .

\vec{S}_{AC}	\vec{S}_{BD}	\vec{S}_{Total}	Número de funciones	
0	* 0	= 0	1	
0	* 1	= 1	3	
1	* 0	= 1	3	
1	* 1	}	0	1
			1	3
			2	5

Total 16 funciones

Resumiendo; tenemos dos funciones con Spin total cero, nueve con spin total uno y cinco con spin total dos.

b) Configuración de tipo iónica.

Acá tenemos las configuraciones donde los átomos se encuentran ya sea doblemente ocupados (y por tanto cargados negativamente) o bien desocupados (i.e. cargados positivamente). Los estados de este tipo son seis, lo que enumeramos a continuación usando la notación $A^2 = A_{\uparrow}^+ A_{\downarrow}^+$; y que dibujamos en la figura (4-1)b, c

$$A^2 C^2, B^2 D^2 \quad (4-2)a$$

$$A^2 B^2, B^2 C^2, C^2 D^2, D^2 A^2 \quad (4-2)b$$

Estos seis estados poseen spin total cero pues en cada átomo debemos disponer los spines antiparalelos, $A^2 = A_{\uparrow}^+ A_{\downarrow}^+$; en cambio $A_{\uparrow}^+ A_{\uparrow}^+ \equiv 0$ por principio de Pauli.

c) Configuración tipo mixta.

Constan de dos átomos neutros (con un electrón por átomo) y un par de átomos catión-anión, que llamaremos par electrón-hueco (ver final Capítulo II), omitiendo las variables de spin tenemos las configuraciones:

$$\left. \begin{array}{l} A^2B^+C^+ , B^2C^+D^+ , C^2D^+A^+ , D^2A^+B^+ \\ A^2C^+D^+ , B^2D^+A^+ , C^2A^+B^+ , D^2B^+C^+ \end{array} \right\} \quad (4-3)a$$

$$D^+A^2B^+ , A^+B^2C^+ , B^+C^2D^+ , C^+D^2A^+ \quad (4-3)b$$

En (4-3)a el par electrón-hueco (e-h) es primer vecino, en cambio en (4-3)b el par e-h es segundo vecino (ver figura (4-1)d,e). En total (4-3)a, b representan 12 configuraciones; al introducir las variables de spin, cada una de ellas da lugar a un Singlete ($\vec{S}_{total} = 0$) y a tres tripletes ($\vec{S}_{total} = 1$); por ejemplo

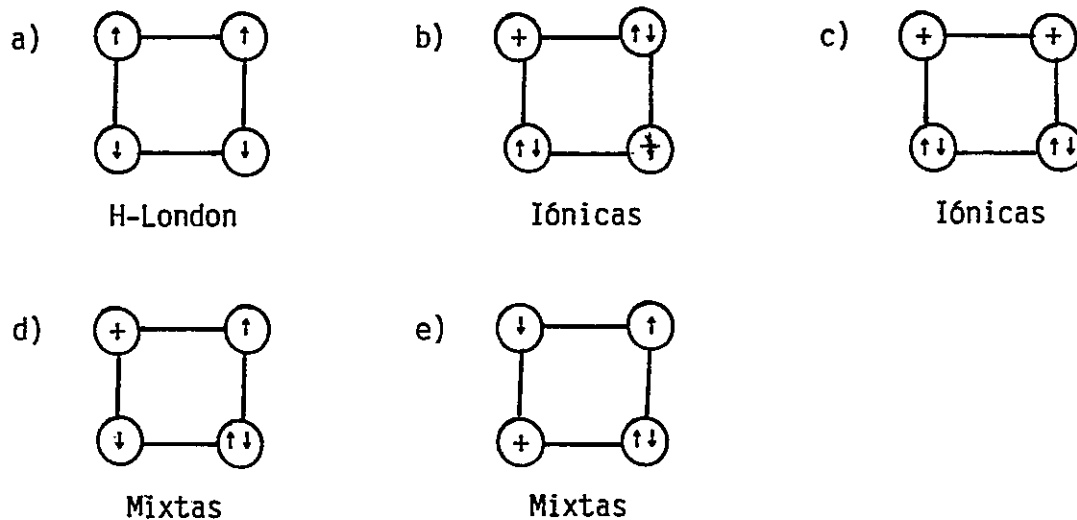
$$A^2B^+C^+ \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} A^2 (B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ - B_{\downarrow}^+ C_{\uparrow}^+) & s = 0 \\ A^2 B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ , \frac{1}{\sqrt{2}} A^2 (B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ + C_{\downarrow}^+ B_{\uparrow}^+) , A^2 B_{\downarrow}^+ C_{\downarrow}^+ & s = 1 \end{cases} \quad (4-4)$$

Así pues, en total hay 48 funciones tipo mixta.

Tabla (4-1)

Prototipos	Spines posibles	Nº de configuraciones sin degeneración de spin	Nº de configuraciones con degeneración de spin
$A^+B^+C^+D^+$	0	2	2
	1	3	9
	2	1	5
A^2B^2	0	4	4
	0	2	2
$A^2B^+C^+$	0	8	8
	1	8	24
$A^2B^+D^+$	0	4	4
	1	4	12
Total			70

Figura (4-1)



i) Construcción de las funciones bases asociadas a las distintas representaciones irreducibles del grupo de Simetría del Sistema.

Para ordenar y simplificar el problema de autoestados del Hamiltoniano, conviene separar nuestro espacio de Hilbert \mathcal{H} , de dimensión 70, en subespacio de representación irreducible (R.I.) del grupo de Simetría $D_{2d} \times SO_3$ (ver Capítulo III). El concepto de "representación irreducible" aparece descrito en cualquier libro de teoría de grupos, en breve, decimos que un subespacio L^u es espacio de representación del grupo G si cada $g \in G$ posee una imagen homomórfica: $g \rightarrow O_g$, con O_g : operador unitario en el espacio de Hilbert del Sistema, siendo el subespacio L^u invariante (cerrado) ante la acción de G .

Condición de homomorfismo $Og Oh = Ogh \quad \forall g, h \in G \quad (4-5)a$

Condición de invariancia $\phi^u \in L^u \Rightarrow Og\phi^u \in L^u \quad \forall g \in G \quad (4-5)c$

Decimos además que la representación L^u es irreductible (R.I) si $\forall \phi^u \in L^u$ se cumple $\phi^u \in L^u$. El set $\{Og \phi^u | g \in G\}$ engendra L^u .

Los R.Is de G se describen a través de los caracteres asociados a las distintas clases de equivalencia, $K_i \subset G$, del grupo: $\{\psi_i^u\}_{K_i}^{n_u} \subset G$ base de R.I L^u , $g \in K_i$: clase de G ; entonces, según (4-5)a

$$Og \phi_i^u = \sum_{j=1}^{n_u} D_{ji}^u(g) \phi_j^u \quad (4-6)a$$

y

$$\chi_i^u = \sum_{i=1}^{n_u} D_{ii}^u(g) = \text{carácter de la clase } K_i \text{ en la R.I "u"} \quad (4-6)b$$

En el caso de representaciones unidimensionales; $n_u = 1$, la ecuación (4-6)a es de simple interpretación pues se reduce a una relación de proporcionalidad

$$Og \phi^u = \chi_i^u \phi^u \quad \text{si } n_u = 1 \quad (4-7)$$

a) Obtención de las funciones bases de las R.Is de $D_{2d} \times SO(3)$:

Después de este breve resumen de la Teoría de Grupos, pasemos a nuestro problema concreto; donde el grupo geométrico es D_{2d} ; la tabla de caracteres asociada aparece en la figura (3-2); los generadores de dicho grupo son las operaciones S_4 y G_d ; con ellas construimos los proyectores sobre las distintas R.Is de D_{2d} .

(La acción de S_4 es: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$, y σ_d permuta $B \leftrightarrow D$; ver figura (3-1)).

Si usamos la base $\{x-iy, x+iy\}$ para la R.I bidimensional de D_{2d} (ver Tinkhan), tenemos la siguiente forma para los proyectores sobre los distintos R.Is de D_{2d} :

$$P_{\xi\eta} = \frac{1}{8} [1 + \xi^{-1}S_4 + \xi^{-2}S_4^2 + \xi^{-3}S_4^3] [1 + \eta\sigma_d] = P_{\xi}P_{\eta} \quad (4-8)a$$

donde

$$\eta = \pm 1 \text{ y } \xi = e^{\frac{2i\nu}{4}}, \nu = 0, \pm 1, 2 \text{ i.e; } \xi = 1, \pm i, -1 \quad (4-8)b$$

Acá ξ representa el autovalor de la operación S_4 ; las R.Is unidimensionales se caracterizan por $\xi = \pm 1$; en la tabla adjunta se muestra correspondencia entre vectores bases de R.Is y valores de ξ, η :

	ξ	η
A_1	1	1
A_2	1	-1
B_1	-1	-1
B_2	-1	+1
E	$x+iy$	i
	$x-iy$	$-i$
		± 1
		± 1

(4-9)

Para precisar más el significado de este proyector $\cdot P_{\xi\eta}$, llamemos $\psi_{\xi\eta}$ al vector obtenido al aplicar $P_{\xi\eta}$ sobre alguna de las configuraciones electrónicas indicadas en tabla (4-1). A modo de ejemplo tomemos una configuración tipo mixta y apliquemos el proyector $P_{\xi\eta}$

$$\begin{aligned} P_{\xi\eta} A^2 C_{\sigma}^+ B_S^+ &= \sqrt{8} \psi_{\xi\eta} (A^2 BC) = & (4-10) \\ &= [A^2 C_{\sigma}^+ + \xi^2 \eta C^2 A_{\sigma}^+] (B_S^+ + \eta D_S^+) \\ &+ \xi^{-1} [B^2 D_{\sigma}^+ + \xi^2 \eta D^2 B_{\sigma}^+] (C_S^+ + \eta A_S^+) \end{aligned}$$

Así, en este ejemplo hemos obtenido 8 funciones al aplicar el proyector $P_{\xi\eta}$; al considerar las variables de spin $\sigma, s = \uparrow, \downarrow$, el número de funciones " $A^2 BC$ " sube a 32; estas son las 32 funciones indicadas en tabla (4-1). Ya hemos conseguido las funciones bases de la R.I. de D_{2d} ; la asignación de R.I. aparece indicada en (4-9). En este ejemplo existen dos copias de la R.I. "E", una para $\eta = +1$ y otra para $\eta = -1$.

En los ejemplos en que la configuración base posee cierta simetría, se anula la acción del proyector $P_{\xi\eta}$ sobre dicha configuración si ξ, η no se eligen de acuerdo a la simetría de la configuración base; a modo de ejemplo, la configuración $A^2 C^2$ (ver tabla (4-1)) es par ante σ_d y por tanto

$$P_{\xi\eta} A^2 C^2 = 0 \quad \text{si} \quad \eta = -1 \quad \text{o bien si} \quad \xi = \pm i \quad (4-11)a$$

$$P_{\pm 1, \eta=1} A^2 C^2 = A^2 C^2 \pm B^2 D^2 = \sqrt{2} \psi_{\pm 1, 1}(A^2 C^2) = \sqrt{2} \begin{Bmatrix} A_1 \\ B_2 \end{Bmatrix} \quad (4-11)b$$

y según (4-9)

$$\psi_{A_1}(A^2 C^2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [A^2 C^2 + B^2 D^2]; \quad \psi_{B_2}(A^2 C^2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [A^2 C^2 - B^2 D^2] \quad (4-11)c$$

Así pues, no todas las configuraciones bases son compatibles con valores cualquiera de (ξ, η) . Volviendo al caso general, las leyes de transformación de un estado $\psi_{\xi\eta}$ vienen dadas por

$$O_{S_4} \psi_{\xi\eta} = \xi \psi_{\xi\eta} \quad \forall \xi = \pm 1, \pm i : \quad \eta = \pm 1 \quad (4-12)$$

$$O_{\sigma_d} \psi_{\xi\eta} = \eta \psi_{\xi\eta} \quad \text{para los R.Is } A_1, A_2, B_1, B_2 \quad (4-13)a$$

$$O_{\sigma_d} \begin{Bmatrix} \psi_{i\eta} \\ \psi_{-i\eta} \end{Bmatrix} = \eta \begin{Bmatrix} \psi_{-i\eta} \\ \psi_{i\eta} \end{Bmatrix}; \quad \text{i.e.} \quad O_{\sigma_d} = \begin{bmatrix} 0 & \eta \\ \eta & 0 \end{bmatrix} \quad \text{en la R.I "E"} \quad (4-13)b$$

Una vez obtenidas las R.Is del grupo geométrico D_{2d} , debemos combinar las componentes de spin individual de modo de obtener los valores definidos del spin total; esta tarea se realiza fácilmente, sobre todo en las configuraciones "iónicas" (donde los spines ya están apareados a $\vec{S}_{\text{Total}} = 0$; ver (4-2)a y (4-2)b) y "mixtas", donde sólo hay dos spines desapareados, los que podemos acoplar a $\vec{S}_T = 0$ o 1. A modo de

ejemplo, para obtener $\bar{S}_T = 1$; $M_S = 1$ en relación (4-10) basta elegir $\sigma = S = 1$; para obtener $\bar{S}_T = 0$, usamos la combinación

$$\begin{aligned} \psi_{\xi\eta}^{S=0} (A^2BC) = & \frac{1}{4} \{A^2[C_{\uparrow}^+(B_{\downarrow}^+ + \eta D_{\downarrow}^+) - C_{\downarrow}^+(B_{\uparrow}^+ + \eta D_{\uparrow}^+)] \quad (4-14) \\ & + \xi^{-1}B^2 [D_{\uparrow}^+(C_{\downarrow}^+ + \eta A_{\downarrow}^+) - D_{\downarrow}^+(C_{\uparrow}^+ + \eta A_{\uparrow}^+)] \\ & + \xi^{-2}C^2 [A_{\uparrow}^+(D_{\downarrow}^+ + \eta B_{\downarrow}^+) - A_{\downarrow}^+(D_{\uparrow}^+ + \eta B_{\uparrow}^+)] \\ & + \xi^{-3}D^2 [B_{\uparrow}^+(A_{\downarrow}^+ + \eta C_{\downarrow}^+) - B_{\downarrow}^+(A_{\uparrow}^+ + \eta C_{\uparrow}^+)] \} \end{aligned}$$

Para proyectar las 16 configuraciones H-London sobre las R.Is de $D_{2d} \times SO_3$ basta con hacer uso de la solución exacta del modelo equivalente de Heisenberg; tal solución está indicada en Capítulo II, ii.

Aplicando los generadores S_4 y σ_d de D_{2d} sobre tales funciones bases se concluye la asignación de R.I. indicada en la tabla (2-7) Capítulo II. Destacamos que para efecto de evaluar los elementos de matriz del Hamiltoniano, basta con elegir un sólo vector base en cada R.I; por simplicidad nosotros elegimos el vector base con $M_S = S$, y en el caso de la R.I bidimensional "E" de D_{2d} , nosotros trabajamos en la base (x,y), eligiendo el índice de base "x".

A continuación enumeramos las distintas funciones bases en las R.I de $D_{2d} \times SO_3$, que forman el subespacio $\mathcal{L}_{SM, \Gamma_{ix}}$

Representación A_1 $S = 0$ (cinco funciones) (4-15)

$$\varphi_{S=0, A_1}^1 = \frac{1}{2} [A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ D_{\downarrow}^+ - A_{\uparrow}^+ B_{\downarrow}^+ C_{\downarrow}^+ D_{\uparrow}^+ + A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ D_{\downarrow}^+ - A_{\downarrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\downarrow}^+] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, A_1}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_{\uparrow}^+ A_{\downarrow}^+ C_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ + B_{\uparrow}^+ B_{\downarrow}^+ D_{\uparrow}^+ D_{\downarrow}^+] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, A_1}^3 = \frac{1}{2} [A^{+2} B^{+2} + B^{+2} C^{+2} + C^{+2} D^{+2} + D^{+2} A^{+2}] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, A_1}^4 = \frac{1}{4} \left[\frac{[A_{\uparrow}^+(B_{\downarrow}^+ + D_{\downarrow}^+) - A_{\downarrow}^+(B_{\uparrow}^+ + D_{\uparrow}^+)] C_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+}{\alpha_1^+} + S_4 \alpha_1^+ + S_4^2 \alpha_1^+ + S_4^3 \alpha_1^+ \right] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, A_1}^5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{(A_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ - A_{\downarrow}^+ C_{\uparrow}^+) B_{\uparrow}^+ B_{\downarrow}^+}{\alpha_2^+} + S_2 \alpha_2^+ + S_4^2 \alpha_2^+ + S_4^3 \alpha_2^+ \right] |0\rangle$$

Representación A_1 $S = 1$ 1 función (3 en total por S_z) (4-16)

$$\varphi_{S=1, A_1}^1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{A_{\uparrow}^+(B_{\uparrow}^+ + D_{\uparrow}^+) C_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+}{\alpha_3^+} + S_4 \alpha_3^+ + S_4^2 \alpha_3^+ + S_4^3 \alpha_3^+ \right] |0\rangle$$

Representación A_2 $S = 0$ (una función) (4-17)

$$\varphi_{S=1, A_2}^1 = \frac{1}{4} \left[\frac{[A_{\uparrow}^+(B_{\downarrow}^+ - D_{\downarrow}^+) - A_{\downarrow}^+(B_{\uparrow}^+ - D_{\uparrow}^+)] C_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+}{\alpha_4^+} + S_4 \alpha_4^+ + S_4^2 \alpha_4^+ + S_4^3 \alpha_4^+ \right] |0\rangle$$

Representación A_2 $S = 1$ tres funciones (9 funciones por S_z) (4-18)

$$\varphi_{S=1, A_2}^1 = \frac{1}{2} [A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\downarrow}^+ + B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\uparrow}^+ A_{\downarrow}^+ + C_{\uparrow}^+ D_{\uparrow}^+ A_{\uparrow}^+ B_{\downarrow}^+ + D_{\uparrow}^+ A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1, A_2}^2 = \frac{1}{2} [C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{+2} A_{\uparrow}^{\dagger} + D_{\uparrow}^{\dagger} A_{\uparrow}^{+2} B_{\uparrow}^{\dagger} + A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{+2} C_{\uparrow}^{\dagger} + B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{+2} D_{\uparrow}^{\dagger}] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1, A_2}^3 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{[A_{\uparrow}^{\dagger} (B_{\uparrow}^{\dagger} - D_{\uparrow}^{\dagger}) C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} + S_4 \alpha_5^{\dagger} + S_4^2 \alpha_5^{\dagger} + S_4^3 \alpha_5^{\dagger}] |0\rangle}{\alpha_5^{\dagger}}$$

Representación B_1 $S = 0$ 3 funciones (4-19)

$$\varphi_{S=0, B_1}^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger} + A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger} - \frac{1}{2} (A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger} + A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger} + A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger} + A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger})] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, B_1}^2 = \frac{1}{2} [A_{\uparrow}^{+2} B_{\uparrow}^{+2} - B_{\uparrow}^{+2} C_{\uparrow}^{+2} + C_{\uparrow}^{+2} D_{\uparrow}^{+2} - D_{\uparrow}^{+2} A_{\uparrow}^{+2}] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, B_1}^3 = \frac{1}{4} \frac{[(A_{\uparrow}^{\dagger} (B_{\downarrow}^{\dagger} - D_{\downarrow}^{\dagger}) - A_{\downarrow}^{\dagger} (B_{\uparrow}^{\dagger} - D_{\uparrow}^{\dagger})) C_{\uparrow}^{+2} - S_4 \alpha_6^{\dagger} + S_4^2 \alpha_6^{\dagger} - S_4^3 \alpha_6^{\dagger}] |0\rangle}{\alpha_6^{\dagger}}$$

Representación B_1 $S = 1$ 2 funciones (seis por S_z) (4-20)

$$\varphi_{S=1, B_1}^1 = \frac{1}{2} [A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} - B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{+2} D_{\uparrow}^{\dagger} + C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{+2} A_{\uparrow}^{\dagger} - D_{\uparrow}^{\dagger} A_{\uparrow}^{+2} B_{\uparrow}^{\dagger}] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1, B_1}^2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{[A_{\uparrow}^{\dagger} (B_{\uparrow}^{\dagger} - D_{\uparrow}^{\dagger}) C_{\uparrow}^{+2} - S_4 \alpha_7^{\dagger} + S_4^2 \alpha_7^{\dagger} - S_4^3 \alpha_7^{\dagger}] |0\rangle}{\alpha_7^{\dagger}}$$

Representación B_1 $S = 2$ 1 función (cinco por S_z) (4-21)

$$\varphi_{S=2, B_1}^1 = A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger}$$

Representación B_2 $S = 0$ 3 funciones (4-22)

$$\varphi_{S=0, B_2}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [A^{+2} C^{+2} - B^{+2} D^{+2}] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, B_2}^2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{(A_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger}) B^{+2}}{\alpha_8^{\dagger}} - S_4 \alpha_8^{\dagger} + S_4^2 \alpha_8^{\dagger} - S_4^3 \alpha_8^{\dagger} \right] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0, B_2}^3 = \frac{1}{4} \left[\frac{(A_{\uparrow}^{\dagger} (B_{\downarrow}^{\dagger} + D_{\downarrow}^{\dagger}) - A_{\downarrow}^{\dagger} (B_{\uparrow}^{\dagger} + D_{\uparrow}^{\dagger})) C^{+2}}{\alpha_9^{\dagger}} - S_4 \alpha_9^{\dagger} + S_4^2 \alpha_9^{\dagger} - S_4^3 \alpha_9^{\dagger} \right] |0\rangle$$

Representación B_2 $S = 1$; 1 función (tres por S_z) (4-23)

$$\varphi_{S=1, B_2}^1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{A_{\uparrow}^{\dagger} (B_{\uparrow}^{\dagger} + D_{\uparrow}^{\dagger}) C^{+2}}{\alpha_{10}^{\dagger}} - S_4 \alpha_{10}^{\dagger} + S_4^2 \alpha_{10}^{\dagger} - S_4^3 \alpha_{10}^{\dagger} \right] |0\rangle$$

Representación E $S = 0$ ocho funciones (4-24)

$$\varphi_{S=0, E, 2}^{1x} = \frac{1}{2} [(A^{+2} - C^{+2})(B_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger} - B_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger})] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{2x} = \frac{1}{\sqrt{8}} [(A^2 C_{\uparrow} - C^2 A_{\uparrow})(B_{\uparrow}^{\dagger} + D_{\uparrow}^{\dagger}) - (A^2 C_{\downarrow} - C^2 A_{\downarrow})(B_{\downarrow}^{\dagger} + D_{\downarrow}^{\dagger})] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{3x} = \frac{1}{\sqrt{8}} [(B^2 D_{\uparrow} + D^2 B_{\uparrow})(C_{\uparrow}^{\dagger} - A_{\uparrow}^{\dagger}) - (B^2 D_{\downarrow} + D^2 B_{\downarrow})(C_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger})] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{4x} = \frac{1}{2} [(A^2 - C^2)(B^2 + D^2)] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{1y} = S_4 \varphi_{S=0,E,2}^{1x}$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{2y} = S_4 \varphi_{S=0,E,2}^{2x}$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{3y} = S_4 \varphi_{S=0,E,2}^{3x}$$

$$\varphi_{S=0,E,2}^{4y} = S_4 \varphi_{S=0,E,2}^{4x}$$

Representación E S = 1 8 funciones (24 por S_z)

(4-25)

$$\varphi_{S=1,E,2}^{1x} = \frac{1}{2} (A_{\uparrow}^{\dagger} - C_{\uparrow}^{\dagger})(B_{\uparrow}^2 D_{\uparrow} + D_{\uparrow}^2 B_{\uparrow}) |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{2x} = \frac{1}{2} (B_{\uparrow}^{\dagger} + D_{\uparrow}^{\dagger})(A_{\uparrow}^2 C_{\uparrow}^{\dagger} - C_{\uparrow}^2 A_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{3x} = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} (B^2 + D^2)] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{4x} = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_{\uparrow} C_{\uparrow} (B_{\uparrow} D_{\downarrow} - B_{\downarrow} D_{\uparrow})] |0\rangle$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{1y} = S_4 \varphi_{S=1,E,2}^{1x}$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{2y} = S_4 \varphi_{S=1,E,2}^{2x}$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{3y} = S_4 \varphi_{S=1,E,2}^{3x}$$

$$\varphi_{S=1,E,2}^{4y} = S_4 \varphi_{S=1,E,2}^{4x}$$

Cada función anterior tiene asociado un valor de spin total, pero existen $(2S+1)$ componentes de S_z distinta que se pueden acoplar a S total, por ejemplo tomemos la función $\varphi_{S=2,S_z=2,B_1}^1 = A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\uparrow}^+$ para encontrar la función con componente $S_z = 1$ aplicamos a $\varphi_{S=2,S_z=2,B_1}^1$ el siguiente operador $S_T^- = \{S_1^- + S_2^- + S_3^- + S_4^-\}$ así obtenemos

$$\begin{aligned} \varphi_{S=2,S_z=1,B_1}^1 &= S_T^- \varphi_{S=2,S_z=2,B_1}^1 = \frac{1}{2} \{ A_{\downarrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\uparrow}^+ + \\ &+ A_{\uparrow}^+ B_{\downarrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\uparrow}^+ + A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\downarrow}^+ D_{\uparrow}^+ + A_{\uparrow}^+ B_{\uparrow}^+ C_{\uparrow}^+ D_{\downarrow}^+ \} \end{aligned}$$

así sucesivamente podemos encontrar los $(2S+1)$ componentes de S total

$$\varphi_{S=2, S_z=-2, B_1}^1 = (S_T^-)^4 \quad \varphi_{S=2, S_z=2, B_1}^1 = A_{\downarrow}^+ B_{\downarrow}^+ C_{\downarrow}^+ D_{\downarrow}^+$$

Las distintas componentes S_z de \vec{S}_T pertenecen a la misma representación B_1 , pues es claro que al aplicar S_T^- a cualquier función esta no cambia de simetría.

ii) Obtención del Hamiltoniano $[H_{ij}^{S\Gamma}]$ en los distintos espacios $[S, \Gamma]$ de Representación Irreducible.

Se analiza los distintos sub-espacios del espacio de Hilbert, el sub-espacio más grande que encontramos viene de la representación A_1 $S = 0$, que es de dimensión cinco.

Retomando la ecuación de autoestados ecuación (3-10)a

$$\psi_{SM, \Gamma\alpha}^{(u)} = \sum_{i=1}^{d_{S\Gamma}} a_i^{(u)}(t_1, t_2, V, I) \varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)}$$

donde

$d_{S\Gamma}$ = dimensión de la representación irreducible (S, Γ) de $G(H)$

$\varphi_{SM, \Gamma\alpha}^{(i)}$ son los $d_{S\Gamma}$ funciones de la representación Γ con spin S , las cuales acaban de ser enumeradas relación (4-15) a (4-25).

$a_i^u(t_1, t_2, I, V)$ son los autovectores de las matrices $d_{S\Gamma} \times d_{S\Gamma}$

donde:

$$c = \frac{V_2 \text{ Ne} (\text{Ne} - 1)}{2} = 6 V_2$$

$$\check{T}_1 = t_1 \sum_{\sigma} [(A_{\sigma}^{\dagger} + C_{\sigma}^{\dagger})(B_{\sigma} + D_{\sigma}) + Hc] \quad (4-28)a$$

donde $Hc \equiv$ Hermitico conjugado

$$\check{T}_2 = t_2 \sum_{\sigma} [A_{\sigma}^{\dagger} C_{\sigma} + B_{\sigma}^{\dagger} D_{\sigma} + Hc] \quad (4-28)b$$

$$\check{H}_I = I [n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow} n_{B\downarrow} + n_{C\uparrow} n_{C\downarrow} + n_{D\uparrow} n_{D\downarrow}] \quad (4-29)$$

$$\check{H}_V = V [q_A q_B + q_B q_C + q_C q_D + q_D q_A] \quad (4-30)$$

donde

$$n_{A\sigma} = A_{\sigma}^{\dagger} A_{\sigma} \quad ; \quad q_A = n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow}$$

$$I = V_0 - V_2 \quad ; \quad V = V_1 - V_2$$

Dado que estamos trabajando en la representación de Wannier, los operadores coulombianos \check{H}_I y \check{H}_V son automáticamente diagonales, para ilustrar esto consideremos las 5 configuraciones básicas indicada en la figura (4-1).

a) La configuración Heitler-London no contiene átomos doblemente ocupados por electrones, i.e. $\check{H}_I = 0$. Por otro lado existen 4 parejas de electrones primeros vecinos: \overline{AB} , \overline{BC} , \overline{CD} y \overline{DA} , i.e. $\check{H}_V = 4V$; así pues

$$(\check{H}_I + \check{H}_V) A_{\sigma_1}^+ B_{\sigma_2}^+ C_{\sigma_3}^+ D_{\sigma_4}^+ |0\rangle = 4V A_{\sigma_1}^+ B_{\sigma_2}^+ C_{\sigma_3}^+ D_{\sigma_4}^+ |0\rangle \quad (4-31)a$$

b) La configuración iónica A^2B^2 (figura (4-1)b) consta de dos átomos doblemente ocupados y 4 parejas de electrones primeros vecinos; luego:

$$(\check{H}_I + \check{H}_V) A^2B^2 |0\rangle = (2I + 4V) A^2B^2 |0\rangle \quad (4-31)b$$

c) En el caso de la configuración A^2C^2 (figura (4-1)c) hay dos átomos doblemente ocupados, pero no hay electrones primeros vecinos; luego

$$(\check{H}_I + \check{H}_V) \{A^2C^2 |0\rangle\} = 2I \{A^2C^2 |0\rangle\} \quad (4-31)c$$

d) La configuración A^2BC (figura (4-1)d) posee una doble ocupación y 3 parejas de electrones primeros vecinos:

$$\overline{A_S B}, \quad S = \uparrow, \downarrow, \quad \text{y} \quad \overline{BC}; \quad \text{luego}$$

$$(\check{H}_I + \check{H}_V) \{A^2 B_{\sigma}^+ C_{\sigma'}^+ |0\rangle\} = (I + 3V) A^2 B_{\sigma}^+ C_{\sigma'}^+ |0\rangle \quad (4-31)d$$

e) Por último, en la configuración A^2BD (figura (4-1)e) hay 4 pares de electrones primeros vecinos: $\overline{A_S B}$ y $\overline{A_S D}$, con $S = \uparrow, \downarrow$; luego

$$(\check{H}_I + \check{H}_V) A^2 B_{\sigma}^+ D_{\sigma'}^+ |0\rangle = (I + 4V) A^2 B_{\sigma}^+ D_{\sigma'}^+ |0\rangle \quad (4-31)e$$

Notemos que en la configuración A^2BC tenemos un par electrón-hueco primer vecino, A: ión negativo, D: ión positivo (figura (4-1)d), mientras que para A^2BD el par electrón-hueco es segundo vecino (figura

(4-1)e); la energía de formación de estos pares respecto al estado Heitler-London (relación (4-31)a) es: $I + 3V - 4V = I - V$ para el par primer vecino, y para el par segundo vecino: $I + 4V - 4V = I$; estas energías son justamente los denominadores en las constantes J_1 y J_2 del modelo equivalente de Heisenberg (Capítulo II, iv y apéndice I).

El cálculo de la energía cinética es algo más complejo, pero el procedimiento quedará claro al ilustrarlo con un sólo ejemplo: consideremos la R.I. B_2 , $S = 0$, y en particular la función base:

$$\varphi_{0,B_2}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_{\uparrow}^{\dagger} A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} - B_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger}] = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - O_{S_4}] A_{\uparrow}^{\dagger} A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \quad (4-32)$$

usando que $[O_{S_4}, \check{T}] = 0$; donde $\check{T} = \check{T}_1 + \check{T}_2$ podemos escribir

$$\check{T} \varphi_{0,B_2}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - O_{S_4}] \check{T} A_{\uparrow}^{\dagger} A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle \quad (4-33)a$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - O_{S_4}] \{ [\check{T}, A_{\uparrow}^{\dagger}] A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} + A_{\uparrow}^{\dagger} [\check{T}, A_{\downarrow}^{\dagger}] C_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} \}$$

$$+ A^2 [\check{T}, C_{\uparrow}^{\dagger}] C_{\downarrow}^{\dagger} + A^2 C_{\uparrow}^{\dagger} [\check{T}, C_{\downarrow}^{\dagger}] \} |0\rangle \quad (4-33)b$$

Acá se usó que $\check{T}|0\rangle = 0$ ya que $A_{\sigma}|0\rangle = 0$ $B_{\sigma}|0\rangle = 0 \dots$

Pero

$$[\check{T}_1, A_{\sigma}^{\dagger}] = t_1 [(B_{\sigma}^{\dagger} + D_{\sigma}^{\dagger}) A_{\sigma}, A_{\sigma}^{\dagger}]$$

$$= t_1 (B_{\sigma}^{\dagger} + D_{\sigma}^{\dagger}) [A_{\sigma}, A_{\sigma}^{\dagger}] = t_1 (B_{\sigma}^{\dagger} + D_{\sigma}^{\dagger}) \quad (4-34)$$

y relaciones cíclicas; o sea, el operador \check{Y}_1 cambia $A^+ \rightarrow B^+ + D^+$; $B^+ \rightarrow A^+ + C^+$; $C^+ \rightarrow B^+ + D^+$ y $D^+ \rightarrow A^+ + C^+$. Por su parte

$$[\check{Y}_2, A_\sigma^+] = t_2 [C_\sigma^+ A_\sigma^+, A_\sigma^+] = t_2 C_\sigma^+ \quad (4-35)$$

y las relaciones cíclicas, i.e. \check{Y}_2 cambia $A_\sigma^+ \rightarrow C_\sigma^+$; $B_\sigma^+ \rightarrow D_\sigma^+$; $C_\sigma^+ \rightarrow A_\sigma^+$ y $D_\sigma^+ \rightarrow B_\sigma^+$. Ciertamente esta forma de operar de \check{Y}_1 y \check{Y}_2 se mantiene al considerar cualquier otra función base, y relaciones análogas a (4-33) persisten válidas. Completamos el ejemplo insertando (4-34), (4-35) en (4-33):

$$\begin{aligned} \check{Y}_1 \varphi_{0,B_2}^1 &= \frac{t_1}{\sqrt{2}} [1 - 0_{S_4}] \{[(B_\uparrow^+ + D_\uparrow^+)A_\uparrow^+ + A_\uparrow^+(B_\uparrow^+ + D_\uparrow^+)] C_\uparrow^+ C_\downarrow^+ \\ &+ A_\uparrow^+ A_\downarrow^+ [(B_\uparrow^+ + D_\uparrow^+)C_\downarrow^+ + C_\downarrow^+(B_\uparrow^+ + D_\uparrow^+)]\} |0\rangle \quad (4-36)a \end{aligned}$$

Comparando (4-36)a con (4-22) concluimos

$$\check{Y}_1 \varphi_{0,B_2}^1 = t_1 \sqrt{8} \varphi_{0,B_2}^3 \quad (4-36)b$$

Usando (4-35) y el principio de Paulí, $(A^+)^2 = 0$, se concluye de inmediato:

$$\begin{aligned} \check{Y}_2 \varphi_{0,B_2}^1 &= \frac{t_2}{\sqrt{2}} [1 - 0_{S_4}] \{(C_\uparrow^+ A_\downarrow^+ + A_\uparrow^+ C_\downarrow^+) C_\uparrow^+ C_\downarrow^+ \\ &+ A_\uparrow^+ A_\downarrow^+ [A_\uparrow^+ C_\downarrow^+ + C_\uparrow^+ A_\downarrow^+]\} |0\rangle = 0 \quad (4-37) \end{aligned}$$

De (4-32), (4-36), (4-37) y (4-31)c sigue:

$$\check{H} \varphi_{0,B_2}^1 = 2I \varphi_{0,B_2}^1 + t_1 \sqrt{8} \varphi_{0,B_2}^3 \quad (4-38)a$$

Procediendo de un modo análogo con φ_{0,B_2}^2 y φ_{0,B_2}^3 (ver relación (4-22)) se sigue:

$$\check{H} \varphi_{0,B_2}^2 = (I + 4V) \varphi_{0,B_2}^2 + t_1 \sqrt{8} \varphi_{0,B_2}^3 \quad (4-38)b$$

$$\check{H} \varphi_{0,B_2}^3 = (I + 3V) \varphi_{0,B_2}^3 + t_1 \sqrt{8} \{ \varphi_{0,B_2}^1 + \varphi_{0,B_2}^2 \} \quad (4-38)c$$

Para escribir el hamiltoniano en esta representación irreductible, "descolgamos" relaciones (4-38) a,b,c como las columnas de la matriz:

$$\check{H}(B_2, S=0) = \begin{vmatrix} 2I & 0 & \sqrt{8} t_1 \\ 0 & I+4V & \sqrt{8} t_1 \\ \sqrt{8} t_1 & \sqrt{8} t_1 & I+3V \end{vmatrix} \quad (4-39)_a$$

y la ecuación de autovalores es:

$$\check{H} | \varphi_{0,B_2}^{(u)} \rangle = \begin{vmatrix} 2I & 0 & 2\sqrt{2} t_1 \\ 0 & 4V+I & 2\sqrt{2} t_1 \\ 2\sqrt{2} t_1 & 2\sqrt{2} t_1 & 3V+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{vmatrix} = E_{0,B_2}^u \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{vmatrix} \quad (4-39)_b$$

De la misma forma anterior se encuentran los siguientes $[\check{H}_{ij}^{S\Gamma}]$

Tabla de Matrices

Representación A_1 $S = 0$

$$\begin{bmatrix} 4V & 0 & 0 & 2 t_1 & -\sqrt{8} t_2 \\ 0 & 2I & 0 & \sqrt{8} t_1 & 0 \\ 0 & 0 & 4V+2I & 2 t_1 & \sqrt{8} t_2 \\ 2 t_1 & \sqrt{8} t_1 & 2 t_1 & 3V+I & 0 \\ -\sqrt{8} t_2 & 0 & \sqrt{8} t_2 & 0 & 4V+I \end{bmatrix} \quad (4-40)$$

Representación A_1 $S = 1$

$$[3V + I] \quad (4-41)$$

Representación A_2 $S = 0$

$$[3V + I] \quad (4-42)$$

Representación A_2 $S = 1$

$$\begin{bmatrix} 4V & 0 & 2\sqrt{2} t_1 \\ 0 & 4V+I & -2\sqrt{2} t_1 \\ 2\sqrt{2} t_1 & -2\sqrt{2} t_1 & 3V+I \end{bmatrix} \quad (4-43)$$

Representación B₁ S = 0

$$\begin{bmatrix} 4V & 0 & -2\sqrt{3} t_1 \\ 0 & 4V+2I & 2 t_1 \\ -2\sqrt{3} t_1 & 2 t_1 & 3V+I \end{bmatrix} \quad (4-44)$$

Representación B₁ S = 1

$$\begin{bmatrix} 4V+I & 0 \\ 0 & 3V+I \end{bmatrix} \quad (4-45)$$

Representación B₁ S = 2

$$[4V] \quad (4-46)$$

Representación B₂ S = 0

$$\begin{bmatrix} 2I & 0 & 2\sqrt{2} t_1 \\ 0 & 4V+I & 2\sqrt{2} t_1 \\ 2\sqrt{2} t_1 & 2\sqrt{2} t_1 & 3V+I \end{bmatrix} \quad (4-47)$$

Representación B₂ S = 1

$$[3V + I] \quad (4-48)$$

Representación E S = 0

$$\begin{bmatrix} I+4V & \sqrt{2} t_1 & \sqrt{2} t_1 & 2 \cdot t_2 \\ \sqrt{2} t_1 & I+3V+2 \cdot t_2 & 0 & \sqrt{2} \cdot t_1 \\ \sqrt{2} t_1 & 0 & I+3V-2 \cdot t_2 & -\sqrt{2} t_1 \\ 2 \cdot t_2 & \sqrt{2} \cdot t_1 & -\sqrt{2} \cdot t_1 & 2I+4V \end{bmatrix} \quad (4-49)$$

Representación E S = 1

$$\begin{bmatrix} I+3V-2 \cdot t_2 & 0 & \sqrt{2} t_1 & -\sqrt{2} t_1 \\ 0 & I+3V+2 \cdot t_2 & -\sqrt{2} t_1 & -\sqrt{2} t_1 \\ \sqrt{2} \cdot t_1 & -\sqrt{2} \cdot t_1 & I+4V & 2 \cdot t_2 \\ -\sqrt{2} \cdot t_1 & -\sqrt{2} \cdot t_1 & 2 \cdot t_2 & 4V \end{bmatrix} \quad (4-50)$$

iii) Para la diagonalización de las matrices anteriores usamos el programa estadístico \$ EIGEN, que nos entrega los autovalores y autoestados que necesitamos, después realizamos un programa computacional para calcular los distintos parámetros termodinámicos.

CAPITULO V

TERMODINAMICA DEL SISTEMA

Una vez obtenidos los autoestados y autovalores de energía, es fácil obtener los distintos promedios termodinámicos; dado que el número de electrones del sistema está fijo, $N_e = 4$ usaremos el ensemble canónico. En principio es posible extender el presente trabajo estudiando los casos $N_e = 0, 1, \dots, 8$ (también fueron calculados) y después evaluar las distintas magnitudes termodinámicas usando el ensemble gran canónico, en tal caso el número de electrones del sistema fluctúa, aunque se fija el valor promedio de $\langle N_e \rangle$ mediante el "potencial químico" μ ; (este tipo de cálculo fue implementado por Chen y Chen (1978) para un sistema de dos átomos); si bien este programa permitiría estudiar sistemas con un número fraccional de electrones por átomo, no es claro que para el presente caso $\frac{N_e}{N} = 1$ el ensemble gran canónico lleve a mejores resultados que el ensemble canónico en cuanto a describir sistemas macroscópicos.

Trabajemos en el ensemble canónico; llamamos T a la temperatura ($^{\circ}\text{K}$), k_B a la constante de Boltzmann y definiendo $\beta = 1/k_B T$ el peso estadístico de un estado $\psi_{SMI\alpha}^{(u)}$ corresponde a:

$$P_r [\psi_{SM\Gamma\alpha}^{(u)}] = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \quad (5-1)a$$

donde $Q(T)$ es la función partición

$$Q(T) = \sum_{S\Gamma} \sum_u (2S+1)g_\Gamma e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \quad (5-1)b$$

aquí $(2S+1)$ es la degeneración de spin; g_Γ es la dimensión de la representación, u es el índice que clasifica las autoenergías en la R.I. (S, Γ) .

La energía interna del sistema viene dada por:

$$U(T) = \frac{1}{Q(T)} \sum_{S\Gamma} \sum_u (2S+1)g_\Gamma E_{S\Gamma}^{(u)} e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \quad (5-2)$$

mientras que la energía libre de Helmholtz viene dada por

$$F(T) = -k_B T \log Q(T) \quad (5-3)$$

La entropía del sistema $S(T)$ surge de inmediato de (5-2) y (5-3) al usar la siguiente igualdad $\langle F(T) \rangle = \langle U(T) \rangle - T \langle S(T) \rangle$

$$S(T) = \frac{1}{T} [U - F] \quad (5-4)$$

El calor específico se obtiene derivando la energía interna respecto a la temperatura

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k_B \beta^2}{Q} \sum_{S\Gamma} \sum_u (2S+1)g_\Gamma [E_S^{(u)} - \langle U(T) \rangle]^2 e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \quad (5-5)$$

Así, el calor específico se puede asociar a la desviación cuadrática media de la energía del sistema respecto a su valor medio $U(T)$; dado que estamos tomando como fijo todos los parámetros del sistema debemos entender (5-5) como el calor específico a volumen constante.

La energía libre $F(T)$ está asociada a las condiciones de equilibrio del sistema en contacto con un "baño térmico" que fija la temperatura en T ; si existe algún parámetro digamos λ , que el sistema tiene libertad de ajustar, entonces el sistema alcanza el equilibrio termodinámico para $\lambda = \lambda_0$, donde λ_0 hace mínimo a $F(T, \lambda)$.

A su vez el calor específico $C(T)$ permite conocer a que temperatura se activan los diversos grados de libertad del sistema; de hecho, $C(T)$ crece cuando se está activando un nuevo grado de libertad, y decrece cuando se empiezan a saturar los niveles de energía asociados a tal grado de libertad. Lo anterior resultará claramente ilustrado en nuestro estudio, observándose por ejemplo dos peaks bien separados para $C_0(T)$, uno asociado a la creación de magnones (a baja temperatura) y otro asociado a la creación de pares electrón-hueco (a altas temperaturas).

Para evaluar la susceptibilidad magnética del sistema asumiremos que el único acoplamiento entre el campo magnético externo B y los electrones ocurre a través del momento magnético intrínseco

$$\begin{aligned} H &= - \vec{u} \cdot \vec{B} = \frac{eg}{2m_e c} \vec{B} \cdot (\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C + \vec{S}_D) \\ &= \mu_0 \cdot B \cdot S_z \end{aligned} \quad (5-6)$$

ignorándose todo acoplamiento de la parte orbital; en (5-6) hemos elegido $\vec{B} = B\hat{z}$. Según (3-7) y (5-6), el campo magnético remueve parte de la degeneración en energía

$$E_{S\Gamma}^{(u)} \rightarrow E_{S\Gamma M}^{(u)} = E_{S\Gamma}^{(u)} - u_0 B M \quad (5-7)$$

El momento magnético lo evaluaremos usando la siguiente identidad

$$M = -\frac{\partial}{\partial B} F(B, T) = -u_0 \langle S_z \rangle \quad (5-8)$$

$$\begin{aligned} &= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \text{Log} \sum_{S\Gamma u} \sum_{M=-S}^S g_{\Gamma} e^{-\beta E_{S\Gamma M}^{(u)}} \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \text{Log} \sum_{S\Gamma} g_{\Gamma} e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \sum_{M=-S}^S e^{\beta u_0 B M} \end{aligned}$$

reescribiendo $\sum_{M=-S}^S e^{\beta u_0 B M} = \frac{\text{Senh } \beta u_0 B (S + \frac{1}{2})}{\text{Senh } \left[\frac{\beta u_0 B}{2} \right]}$ tomando el límite

$B \rightarrow 0$ y expandiendo hasta segundo orden en B

$$\frac{\text{sen } h(2S+1)x}{\text{sen } h x} \cong (2S+1) \left[1 + \frac{2}{3} S(S+1)x^2 \right] \quad (5-9)$$

aquí $x = \frac{\beta u_0 B}{2}$

Usando (5-9) vemos de (5-8) que la magnetización es lineal con B en el límite $B \rightarrow 0$

$$M(B, T) \xrightarrow{B \rightarrow 0} BX(T) \quad (5-10)$$

donde $X(T) = \left[\frac{\partial M}{\partial B} \right]_{B=0}$ es la susceptibilidad magnética del sistema; tomando la ecuación (5-8) y (5-9), y normalizando respecto al número de átomos, N obtenemos

$$\begin{aligned} \chi_0(T) = \frac{1}{N} X(T) &= \frac{u_0^2}{3Nk_B T} \frac{1}{Q} \left| \sum_{S\Gamma} \sum_u g_\Gamma (2S+1) S(S+1) e^{-\beta E_{S\Gamma}^{(u)}} \right| \\ &= \frac{u_0^2}{3Nk_B T} \langle \vec{S}^2 \rangle \end{aligned} \quad (5-11)$$

Acá $\langle \vec{S}^2 \rangle$ es el valor promedio del spin total, el cual depende de la temperatura. Si existen momentos magnéticos permanentes a $T = 0^\circ\text{K}$, entonces $\langle \vec{S}^2 (T = 0^\circ\text{K}) \rangle \neq 0$ y relación (5-11) debe interpretarse como una ley de Curie modificada; en caso contrario (lo que corresponderá a nuestro sistema), $S(T)$ se incrementa y alcanza un máximo a temperaturas comparables con la energía de excitación de estados magnéticos (i.e. con $S \neq 0$).

Adicionalmente nos interesa calcular algunas funciones de correlación estática electrónica, como la correlación de carga, la correlación de spin, y el factor de deslocalización electrónica a primeros y segundos vecinos; tales funciones de correlación tienen considerable interés teórico, y además son susceptibles de medirse experimentalmente (G. Shirane et al. Suzuki M., Murakami T.; Phys. Rev. Letts 59, 1913 (1987)).

Es muy simple encontrar las funciones de correlación implícitas en el Hamiltoniano; la expresión matricial de los respectivos operadores sigue de relaciones (4-27) - (4-30) y la tabla de matrices (4-40) - (4-50). A modo de ejemplo consideremos la correlación de carga a primeros vecinos; se cumple

$$\langle\langle \frac{\partial H}{\partial V} \rangle\rangle = \langle\langle \sum_{\ell=1}^4 q_{\ell} q_{\ell+1} \rangle\rangle = 4 \langle\langle q_A q_B \rangle\rangle \quad (5-12)$$

Acá se usó la isotropía espacial de la cadena y del ensamble termodinámico; el miembro izquierdo de (5-12) se evalúa calculando las matrices $\frac{\partial}{\partial V} H(S, \Gamma)$ para las 11 representaciones irreducibles (S, Γ) tabuladas en (4-40) - (4-50), y realizando con ellas el promedio termodinámico:

$$\begin{aligned} \langle\langle q_A q_B \rangle\rangle &= \frac{1}{4Q} \left| \sum_{\Gamma} \sum_u (2S+1) g_{\Gamma} e^{-\beta E_{\Gamma S}^{(u)}} \langle \phi_{SM, \Gamma\alpha}^u \left| \frac{\partial}{\partial V} \check{H}(S, \Gamma) \right| \phi_{SM, \Gamma\alpha}^u \rangle \right| \\ &= : \gamma_1 \quad (\text{correlación de carga a primeros vecinos}) \quad (5-13) \end{aligned}$$

Acá el factor de degeneración $(2S+1)g_{\Gamma}$ se debe al hecho que $\frac{\partial \check{H}}{\partial V}$ posee iguales simetrías que \check{H} .

Relaciones similares a (5-13) siguen para los promedios de los operadores asociados a los parámetros I , t_1 y t_2 ; dejando ahora implícito el promedio termodinámico tenemos:

$$\langle\langle n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} \rangle\rangle = \frac{1}{4} \sum_{\ell=1}^4 \langle\langle n_{\ell\uparrow} n_{\ell\downarrow} \rangle\rangle \quad (5-14)$$

$$=: \alpha = \frac{1}{4} \langle\langle \frac{\partial \check{H}}{\partial I} \rangle\rangle \quad [\text{correlación intraatómica}]$$

$$\langle\langle A_{\sigma}^{\dagger} B_{\sigma} \rangle\rangle = \frac{1}{16} \sum_{\ell=1}^4 \sum_{\sigma} \langle\langle C_{\ell\sigma}^{\dagger} C_{\ell+1\sigma} + \text{H.C.} \rangle\rangle \quad (5-15)$$

$$=: \tau_1 = \frac{1}{16} \langle\langle \frac{\partial \check{H}}{\partial t_1} \rangle\rangle \quad [\text{factor de deslocalización a primeros vecinos}]$$

$$\langle\langle A_{\sigma}^{\dagger} C_{\sigma} \rangle\rangle = \frac{1}{8} \sum_{\sigma} \langle\langle A_{\sigma}^{\dagger} C_{\sigma} + B_{\sigma}^{\dagger} D_{\sigma} + \text{H.C.} \rangle\rangle \quad (5-16)$$

$$=: \tau_2 = \frac{1}{8} \langle\langle \frac{\partial \check{H}}{\partial t_2} \rangle\rangle \quad [\text{factor de deslocalización a segundos vecinos}]$$

A modo de ejemplo, según relación (4-47) la R.I. ($B_2, S=0$) tiene las matrices asociadas

$$\frac{\partial \check{H}}{\partial I} (B_2, S=0) = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \frac{\partial \check{H}}{\partial V} (B_2, S=0) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial \check{H}}{\partial t_1} (B_2, S=0) = \sqrt{8} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-17)$$

La correlación de carga a segundo vecino se obtiene fácilmente a partir del número total de electrones $N_e = 4$; de hecho

$$N_e = q_A + q_B + q_C + q_D \quad (5-18)a$$

al elevar al cuadrado (18)a y usar que $(n_{\ell\sigma})^2 = n_{\ell\sigma}$ sigue

$$q_A^2 = (n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow})^2 = q_A + 2n_{A\uparrow}n_{A\downarrow} \quad (5-18)b$$

y por tanto

$$\begin{aligned} N_e^2 = N_e + 2 [n_{A\uparrow}n_{A\downarrow} + n_{B\uparrow}n_{B\downarrow} + n_{C\uparrow}n_{C\downarrow} + n_{D\uparrow}n_{D\downarrow}] + \\ + 2 [q_Aq_B + q_Bq_C + q_Cq_D + q_Dq_A] + 2[q_Aq_C + q_Bq_D] \end{aligned} \quad (5-18)c$$

Promediando (5-18)c y usando la simetría translacional y la condición $N_e = 4$, sigue

$$\gamma_2 =: \langle\langle q_A \cdot q_C \rangle\rangle = 3 - 2 \cdot \langle\langle n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} \rangle\rangle - 2 \cdot \langle\langle q_A \cdot q_B \rangle\rangle \quad (5-19)a$$

$$\gamma_2 = 3 - 2\alpha - 2\gamma \quad (5-19)b$$

y

$$\gamma_0 = \langle\langle q_A^2 \rangle\rangle = 1 + 2\alpha \quad (5-19)c$$

Los dos parámetros siguientes son importantes para entender las propiedades magnéticas del sistema; ellas son las correlaciones de spin a primeros y segundos vecinos $\Lambda_j =: \langle\langle \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+j} \rangle\rangle$, $j = 1, 2$. Definiendo el operador

$$\Lambda_j = \frac{1}{4} \sum_{\ell=1}^4 \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+j} \quad (5-20)a$$

y haciendo uso de la simetría translacional del sistema, obtenemos

$$\Lambda_j = \langle \Lambda_j \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{S\Gamma} \sum_u (2S+1) g_\Gamma e^{-\beta E_{S\Gamma}^u} \langle \psi_{SM,\Gamma\alpha}^u | \Lambda_j | \psi_{SM,\Gamma\alpha}^u \rangle \quad (5-20)b$$

El operador de spin \vec{S}_ℓ se puede expresar en términos de los $C_{\ell\sigma}$, $C_{\ell\sigma}^+$ y las matrices de Pauli

$$\vec{S}_\ell = \sum_{\sigma,\sigma'} [\vec{S}]_{\sigma\sigma'} C_{\ell\sigma}^+ C_{\ell\sigma'} \quad (5-21)a$$

con

$$\vec{S} = \frac{\check{x}}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \frac{\check{y}}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} + \frac{\check{z}}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (5-21)b$$

Para llevar el producto $\vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_h$ a una forma más conveniente, introducimos los operadores de subida y bajada

$$S_\ell^\pm = S_{\ell x} \pm i S_{\ell y}, \text{ cumpliéndose}$$

$$\vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_h = \frac{1}{2} [S_\ell^+ S_h^- + S_\ell^- S_h^+] + S_\ell^z S_h^z \quad (5-22)a$$

con

$$S_\ell^+ = C_{\ell\uparrow}^+ C_{\ell\downarrow} : S_\ell^- = C_{\ell\downarrow}^+ C_{\ell\uparrow} \quad (5-22)b$$

$$S_{\ell}^Z = \frac{1}{2} [\check{n}_{\ell\uparrow} - \check{n}_{\ell\downarrow}] \quad (5-22)c$$

sumando y restando a (5-22)a el operador $\frac{1}{4} q_{\ell} \cdot q_h$, y combinando con (5-22)b, c se concluye:

$$\vec{S}_{\ell} \cdot \vec{S}_h = \frac{1}{2} P_{\ell,h} - \frac{1}{4} q_{\ell} \cdot q_h \quad (5-23)a$$

donde

$$P_{\ell,h} = \sum_{\sigma, \sigma'} C_{\ell\sigma}^{\dagger} C_{h\sigma'}^{\dagger} C_{h\sigma} C_{\ell\sigma'} \quad [\text{Operador de intercambio de Heisenberg}] \quad (5-23)b$$

El operador $P_{\ell,h}$ intercambia el valor del spin en los sitios "ℓ" y "h" es justamente este operador el que aparece involucrado en el Hamiltoniano de Heisenberg (ver Capítulo II, Sección iii y apéndice I)

Es claro de (5-22)_{b,c} que el operador \vec{S}_{ℓ} posee autovalor nulo si en el sitio "ℓ" no hay ocupación o hay doble ocupación; por ejemplo

$$\vec{S}_A [B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle] = 0; \quad \vec{S}_A [A_{\uparrow}^{\dagger} A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} |0\rangle] = 0 \quad (5-24)$$

Así pues, para no anularse $\vec{S}_{\ell} \cdot \vec{S}_h$ se requiere que tanto en el sitio "ℓ" como en el sitio "h" exista ocupación simple; en tal caso $q_{\ell} \cdot q_h = 1 \cdot 1 = 1$ y $P_{\ell,h}$ intercambia los spines en los sitios ℓ y h, las situaciones típicas que se presentan son, al elegir ℓ = A, h = B,

$$\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B |\psi\rangle = 0 \quad \text{si } q_A = 0, 2 \quad \text{o} \quad q_B = 0, 2 \quad (\text{caso iónico}) \quad (5-25)a$$

$$\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \{A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} [\dots] |0\rangle\} = \frac{1}{4} \{A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} [\dots] |0\rangle\} \text{ (Triplete)} \quad (5-25)b$$

$$\begin{aligned} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \{[A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger}] [\dots] |0\rangle\} &= \\ &= \frac{3}{4} [A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger}] [\dots] |0\rangle \quad \text{(Singlete)} \end{aligned} \quad (5-25)c$$

$$\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \{A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} [\dots] |0\rangle\} = \frac{1}{4} [2A_{\downarrow}^{\dagger} B_{\uparrow}^{\dagger} - A_{\uparrow}^{\dagger} B_{\downarrow}^{\dagger} [\dots] |0\rangle \text{ (caso general)} \quad (5-25)d$$

Notemos que el operador $\vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_h$ no desplaza carga eléctrica (contrariamente a \hat{T}); sólo gira spines, de modo que sólo mezcla estados Heitler-London entre sí, y mixtos entre sí, anulándose para los estados completamente iónicos; lo anterior significa por ejemplo que ante el operador Λ_j no se mezclan entre sí los vectores bases de la R.I. (A_1 , $S = 0$), pues φ_1 (A_1 , $S = 0$) es tipo Heitler-London, φ_2 y φ_3 son iónicos (lo que anula Λ_j según (2-25)a), φ_4 es mixto, tipo A^2BC y φ_5 es mixto, tipo A^2BD .

Los cálculos se simplifican aún más si usamos la invariancia ante rotaciones de spin de los estados con $S = 0$; en efecto, notemos que:

$$S_{Ax} \cdot S_{Bx} = U \cdot S_{Az} \cdot S_{Bz} \cdot U^{-1}; \quad U = \text{operador de rotación de spin} \quad (5-26)a$$

teniéndose relación análoga para componentes y; de acá se concluye

$$\langle \psi(S=0) | \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B | \phi(S=0) \rangle = 3 \langle \psi(S=0) | S_{Az} \cdot S_{Bz} | \phi(S=0) \rangle \quad (5-26)b$$

Como

$$S_{\ell}^Z = \frac{1}{2} (\tilde{n}_{\ell\uparrow} - \tilde{n}_{\ell\downarrow}), \text{ resulta fácil evaluar (5-26)b.}$$

También la simetría translacional se puede utilizar, sobre todo en las R.Is $A_{1,2}$ y $B_{1,2}$, donde $O_{S_4} = \pm 1$ respectivamente; por ejemplo

$$\Lambda_1 = \frac{1}{4} [\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + O_{S_4}^{-1} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B O_{S_4} + O_{S_4}^{-2} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B O_{S_4}^2 + O_{S_4}^{-3} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B O_{S_4}^3] \quad (5-27)a$$

luego, si ψ_{ξ}, ϕ_{ξ} son autovectores de S_4 , con igual autovalor ξ , se cumple:

$$\langle \psi_{\xi} | \Lambda_1 | \phi_{\xi} \rangle = \frac{1}{4} \left[\sum_{\ell=1}^4 |\xi^{\ell}|^2 \right] \langle \psi_{\xi} | \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B | \phi_{\xi} \rangle = \langle \psi_{\xi} | \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B | \phi_{\xi} \rangle \quad (5-27)b$$

(La relación (5-27)b es también aplicable a las R.I "E" si se usa la base $\{x-iy, x+iy\}$, pues allí S_4 es diagonal).

A modo de ejemplo, evaluemos Λ_1 ($B_1, S = 0$), donde los vectores bases φ_1 (Heitler-London), φ_2 (iónico) y φ_3 (mixta tipo A^2BC) no se mezclan entre sí; según (5-25)a,c se sigue:

$$\Lambda_1 \varphi_2 = 0 \quad (5-28)a$$

$$\Lambda_1 \varphi_3 = \frac{1}{4} \left[\frac{-3}{4} \right] \varphi_3 = \frac{-3}{16} \varphi_3 \quad (5-28)b$$

y combinando (5-26), (5-27)

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_1 | \Lambda_1 | \varphi_1 \rangle &= 3 \langle \varphi_1 | S_{AZ} S_{BZ} | \varphi_1 \rangle \\
 &= \frac{3}{4} \langle \varphi_1 | (n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow})(n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow}) | \varphi_1 \rangle \quad (5-29)a
 \end{aligned}$$

Usando la expresión para φ_1 relación (4-19) obtenemos

$$\begin{aligned}
 (n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow})(n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow})\varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} [-A_{\uparrow}^{\dagger}B_{\downarrow}^{\dagger}C_{\uparrow}^{\dagger}D_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger}B_{\uparrow}^{\dagger}C_{\downarrow}^{\dagger}D_{\uparrow}^{\dagger} + \frac{1}{2} A_{\uparrow}^{\dagger}B_{\downarrow}^{\dagger}C_{\downarrow}^{\dagger}D_{\uparrow}^{\dagger} \\
 &\quad - \frac{1}{2} A_{\downarrow}^{\dagger}B_{\uparrow}^{\dagger}C_{\uparrow}^{\dagger}D_{\downarrow}^{\dagger} + \frac{1}{2} A_{\downarrow}^{\dagger}B_{\uparrow}^{\dagger}C_{\uparrow}^{\dagger}D_{\downarrow}^{\dagger} - \frac{1}{2} A_{\downarrow}^{\dagger}B_{\downarrow}^{\dagger}C_{\uparrow}^{\dagger}D_{\uparrow}^{\dagger}] | 0 \rangle \quad (5-29)b
 \end{aligned}$$

usando (5-29)b en (5-29)a obtenemos finalmente

$$\langle \varphi_1 | \Lambda_1 | \varphi_1 \rangle = -\frac{1}{2} \quad (5-29)c$$

y

$$[\Lambda_1(B_1, S=0)] = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3}{16} \end{bmatrix} \quad (5-30)$$

Repetiendo procedimiento similar en las restantes R.Is se obtienen las siguientes matrices:

$$[\Lambda_1(A_1 S = 0)] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-3}{26} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-31)a$$

$$[\Lambda_1(A_1 S = 1)] = [1/16] \quad (5-31)b$$

$$[\Lambda_1(A_2 S = 0)] = [-3/16] \quad (5-31)c$$

$$[\Lambda_1(A_2 S = 1)] = \begin{bmatrix} -1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/16 \end{bmatrix} \quad (5-31)d$$

$$[\Lambda_1(B_1 S = 0)] = \begin{bmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3/16 \end{bmatrix} \quad (5-31)e$$

$$[\Lambda_1(B_1 S = 1)] = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1/16 \end{bmatrix} \quad (5-31)f$$

$$[\Lambda_1(B_1 S = 2)] = \left[\frac{1}{4} \right] \quad (5-31)g$$

$$[\Lambda_1(B_2, S = 1)] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3/16 \end{bmatrix} \quad (5-31)h$$

$$[\Lambda_1(B_2, S = 1)] = [1/16] \quad (5-31)i$$

$$[\Lambda_1(E, S = 0)] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3/16 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3/16 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-31)j$$

$$[\Lambda_1(E, S = 1)] = \begin{bmatrix} 1/16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/16 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5-31)k$$

El cálculo de $\Lambda_1 = \langle \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \rangle$, relación (5-20)b; se realizó usando un programa computacional.

Para obtener la correlación de spin a segundos vecinos $\Lambda_2 = \langle \vec{S}_A \cdot \vec{S}_C \rangle$, usamos un procedimiento similar al de la correlación de carga γ_2 (relaciones (5-18)-(5-19)). Consideremos el spin total del sistema,

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 &= (\vec{S}_A + \vec{S}_B + \vec{S}_C + \vec{S}_D)^2 = S_A^2 + S_B^2 + S_C^2 + S_D^2 + \\ &+ 2(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_B \cdot \vec{S}_C + \vec{S}_C \cdot \vec{S}_D + \vec{S}_D \cdot \vec{S}_A) + 2(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_C + \vec{S}_B \cdot \vec{S}_D) \end{aligned} \quad (5-32)a$$

Usando (5-22)c,d sigue

$$\vec{S}_A^2 = \frac{3}{4} [q_A - 2n_{A\uparrow}n_{A\downarrow}] = \begin{cases} \frac{3}{4} & \dots & q_A = 1 \\ 0 & \dots & q_A = 0,2 \end{cases} \quad (5-32)b$$

donde $q_A = n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow}$ es la carga en el sitio "A". De (5-32)a,b, (5-18) a y (5-14) sigue finalmente

$$\langle \vec{S}^2 \rangle = \frac{3}{4} N_e - 6\alpha + 8\Lambda_1 + 4\Lambda_2 \quad (5-33)$$

Usando (5-11) para expresar $\langle \vec{S}^2 \rangle$ en función de la susceptibilidad magnética por átomo, $X_0(T)$, obteniendo la expresión final

$$\Lambda_2 = \langle \vec{S}_A \vec{S}_C \rangle = - \left[\frac{3k_B T}{u_0} \right] X_0(T) - 2\Lambda_1 + \frac{3}{2}\alpha - \frac{3}{4} \quad (5-34)$$

Las magnitudes $X_0(T)$, Λ_1 y α ya habían sido evaluadas anteriormente.

CAPITULO VI

Estudio de las soluciones numéricas

Para entender mejor nuestros resultados, los dividiremos en dos partes; primero mostraremos los resultados más importantes para el caso $t_1 \neq 0$ con $t_2 = 0$, y como segundo paso estudiaremos y mostraremos resultados t_2 y $t_1 \neq 0$. En esa parte nos concentraremos principalmente en estudiar el efecto de una variación de t_2/t_1 , manteniendo fijas otras magnitudes físicas.

i) Soluciones para $t_1 \neq 0$ y $t_2 = 0$ al trabajar con energía cinética pequeña en comparación a la interacción coulombiana ($|t_1| \ll V_0$), existen dos regímenes cuantitativamente distintos que ya fueron tratados en el Capítulo II, a continuación destacaremos en un resumen las condiciones que cumplen cada uno de estos regímenes.

Caso $V_0 > 2 V_1$: Los estados de baja energía son de carácter Heitler-London, sólo un electrón en cada átomo, y por lo tanto hay neutralidad de carga sitio a sitio si $t_1 = 0$ el estado fundamental tiene energía $4V_1$ y una degeneración $2^N = 16$. Si t_1 aumenta, esta degeneración es removida permitiendo cierta deslocalización electrónica, que corresponde a

la transferencia virtual de electrones entre átomos vecinos dando lugar a la formación de pares electrón-hueco, los cuales se aniquilan rápidamente por la transferencia de otro electrón en sentido contrario.

Si el sistema es ferromagnético (Spines paralelos) tales transferencias virtuales están bloqueadas por el principio de Paulí. Por lo tanto los estados de más baja energía son de carácter antiferromagnéticos (i.e. los Spines en sitios vecinos son generalmente antiparalelos) y poseen una pequeña componente iónica asociada a los pares virtuales electrón-hueco que se forman en los procesos de intercambio de electrones entre sitios vecinos.

Caso $V_0 < 2V_1$: (ondas de carga) acá el estado fundamental del sistema corresponde a una sucesión periódica de sitios con doble ocupación electrónica (y carga $-e$) intercalados con sitios carentes de electrones (y carga $+e$); con ello se evita la repulsión interatómica aunque la repulsión intraatómica se hace máxima.

El estado base para $t_1 = 0$ tiene energía $2V_0$ y degeneración dos (contrariamente al caso $V_0 > 2V_1$ donde la energía vale $4V_1$ y la degeneración es 16).

Los primeros estados excitados se encuentran bastante separados del estado base, a una energía igual al mínimo entre $\{3V_1 - V_0, 4V_1 - 2V_0\}$. Al conectar t_1 se remueve la degeneración² del estado fundamental y solo empiezan a ser modificadas las propiedades termodinámicas para valores de T comparables con V_1 o V_0 . Cabe destacar que las dos ondas de carga posibles (A^2C^2 y B^2D^2 respectivamente) sólo se conectan entre sí en

procesos de cuarto orden en la energía cinética; por esto que las dos autoenergías más bajas son cuasidegeneradas, separadas entre sí por una energía del orden de t_1^4/V^3 donde V es del orden de V_0, V_1 . La última significa que, si bien cada una de las ondas de carga estática no dura eternamente, el tiempo de intercambio con la segunda onda es muy grande.

Para describir el estado del sistema hemos analizado las siguientes magnitudes.

Factor de deslocalización $\tau_1 \equiv \langle\langle C_{i\sigma}^+ C_{i+1\sigma} \rangle\rangle$ El factor de deslocalización a primeros vecinos τ_1 , lo podemos asociar a la "baja" de la energía cinética; τ_1 alto se puede interpretar como que cada electrón está repartido en todo el cristal y por lo tanto hay una baja de la energía cinética, no así con la energía total. De hecho τ_1 apreciable implica que existe una superposición de distintas configuraciones electrónicas por ejemplo $\alpha A^2 B_{\uparrow} C_{\downarrow} + \beta A_{\uparrow} B_{\uparrow} C_{\downarrow} D_{\uparrow} + \dots$ En el caso de electrones libres ($V_0, V_1 = 0$), τ_1 alcanza su valor máximo.

En la figura (6-1) se grafica $\tau_1 V / S V_1$ para valores de $t_1 = 0.05$; $V_0 = 1.0$ y $T = 0.01$ (temperatura kT), aquí se muestra claramente los dos regímenes cuantitativamente distintos que se puede encontrar el sistema. Es significativo el aumento de la deslocalización si $V_1 \rightarrow \frac{V_0}{2} = 0.5$, esto se debe a una baja de energía de creación de i) pares e^-h^+ , ii) excitaciones de onda de carga.

- i) Para valores de $V_1 < \frac{V_0}{2} = 0.5$ el estado fundamental está dominado por funciones tipo ondas de spin.
- ii) Para valores de $V_1 > \frac{V_0}{2}$ el estado fundamental se encuentra dominado por funciones tipo onda de carga (ver Capítulo II).

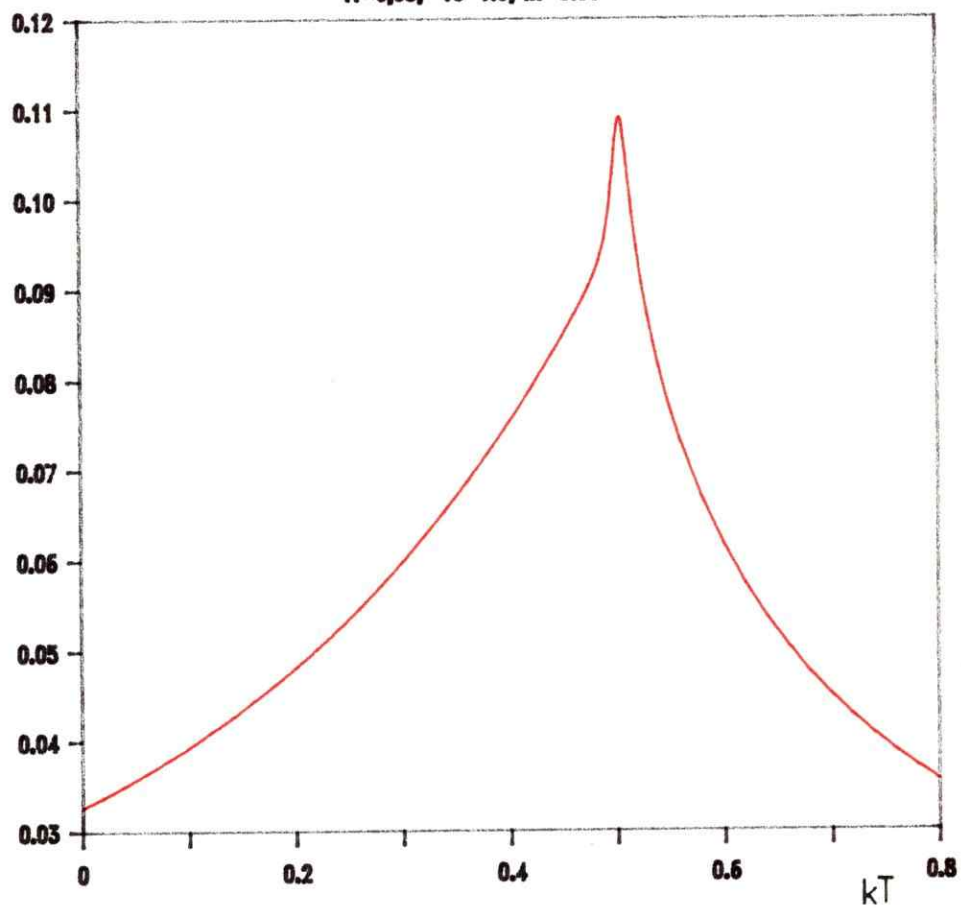
Deslocalización Electrónica v/s V_1 $\eta_1=0,05, V_0=1,0, kT=0,01$ 

Figura (6-1)

Coeficiente de correlación intraatómica $\alpha = \langle\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle\rangle$

Describe la probabilidad de tener un átomo doblemente ocupado por electrones.

En la figura (6-2) mostramos un gráfico de α respecto a T para valores de $V_1 = 0, 0.3, 0.5, 0.7$, para $t_1 = 0.1$ y $V_0 = 1.0$.

El caso $V_1 = 0.3$ ($V_0 > 2V_1$; el caso $V_1 = 0$ es similar al $V_1 = 0.3$), la figura muestra que cuanto $T \approx 0$ se cumple $\alpha \approx t_1^2 / (V_0 - V_1)^2$ (ver Capítulo II, iii), esto se debe a los pares "virtuales" $e^- - h^+$ que conforman el estado fundamental antiferromagnético. Para $T \sim J_1$ se excitan estados ferromagnéticos que son estados excitados que poseen menores componentes $e^- - h^+$ debido al bloqueo cinemático del principio de Pauli, en particular $|S = 2 M\rangle$ no se hibridiza con pares $e^- - h^+$ a través de la energía cinética, esto se ve al considerar $M = 2$, ya que el único estado tolerado es $A_\uparrow B_\uparrow C_\uparrow D_\uparrow |0\rangle$ (Pauli). Así, para $0 \leq T \leq \sim J_1$ debe bajar α debido a los estados ferromagnéticos sin pares $e^- - h^+$ acompañantes.

Sólo cuando T empieza a ser comparable con $\sim (V_0 - V_1)$ se excitan pares $e^- - h^+$ "reales" (en contraposición a los pares "virtuales" $e^- - h^+$ que aparecen conformando los 2^N estados tipo H-London de baja energía), entonces α empieza a crecer teniendo el valor $3/4$ para $T \rightarrow \infty$.

Para $V_1 = 0.5$ ($V_0 = 2V_1$), el estado fundamental contiene principalmente "ondas de spin" y "ondas de carga" con predominio de las segundas, es por esto que α sube (Para $T \rightarrow 0$) con respecto al caso anterior $V = 0.3$.

Para $T > 0$ el análisis es similar al caso anterior, salvo que acá es más notorio la baja de α debido a los estados excitados ferromagnéticos. Esto pues la energía de creación de un par $e^- - h^+$ ha bajado (ya que tal energía vale $V_0 - V_1$ y mantenemos V_0 fijo, creciendo V_1).

Para $V_1 = 0.7$ ($V_0 < 2V_1$) se muestra una situación diametralmente opuesta al caso $V_1 = 0.3$; para $T \rightarrow 0$ se tiene que $\alpha \approx \frac{1}{2}$; cuando sube la temperatura se excitan "defectos" en la onda de carga desapareciendo sitios con ocupación doble y bajando α . Para $T \rightarrow \infty$ se tiene $\alpha = 3/4$

También mostramos para la correlación intraatómica la figura (6-3) que es similar a la figura (6-2) salvo que cambiamos el parámetro $t_1 = 0.4$. (hopping) vemos acá que el aumento de t_1 "deslocaliza" las funciones (ya no aparecen el estado fundamental funciones más bien puras i.e. H-London o ondas de carga, sino una superposición de varios).

Esto se muestra en los gráficos de $V_1 = 0$ o 0.3 que suben con respecto al caso $t_1 = 0.1$.

Para $V_1 = 0.5$ con $t_1 = 0.4$ el sistema en el estado fundamental ($T = 0$) se encuentra compuesto de varios tipos de configuraciones electrónicas y el aumento de la temperatura no modifica mayormente esta situación.

Para $V_1 = 0.7$; $t_1 = 0.4$ como era de esperar por lo explicado anteriormente se ve una baja considerable con respecto al caso $t_1 = 0.1$ cuando $T \rightarrow 0$. Otra diferencia acá es que α empieza a bajar cuando $T \sim J_1$ en contraposición al caso $T_1 = 0.1$ que α bajaba a una temperatura mucho más alta (temperatura que produce defecto en la onda de carga).

Para $T \rightarrow \infty$ se tiene que baja hasta el valor $3/14$. Para sistemas macroscópicos ($N_e = N \rightarrow \infty$), dada la ausencia total de correlación en el límite $T \rightarrow \infty$; se cumple

$$\langle\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle\rangle_{T \rightarrow \infty} = \langle\langle n_{i\uparrow} \rangle\rangle \langle\langle n_{i\downarrow} \rangle\rangle = \frac{1}{4}$$

sin embargo, para un número finito de átomos (acá $N = 4$), hay efecto de tamaño que modifican ligeramente el resultado anterior, de hecho al asumir equiprobable los 70 estados del espacio de Hilbert notamos que

$$\langle\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle\rangle = \begin{cases} 0 & ; \text{ estados H-London} \\ 1/2 & ; \text{ estados iónicos} \\ 1/4 & ; \text{ estados mixtos} \end{cases}$$

y, como hay 6 estados iónicos y 48 estados mixtos (ver Capítulo IV, a), tenemos

$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = \left\{ \frac{1}{2} \times 6 \text{ (estados iónicos)} + \frac{1}{4} \times 48 \text{ (estados mixtos)} \right\} / 70 = \frac{3}{14}$$

Correlación intraatómica v/s kT
 $\tau_1=0.1, \nu_0=1$

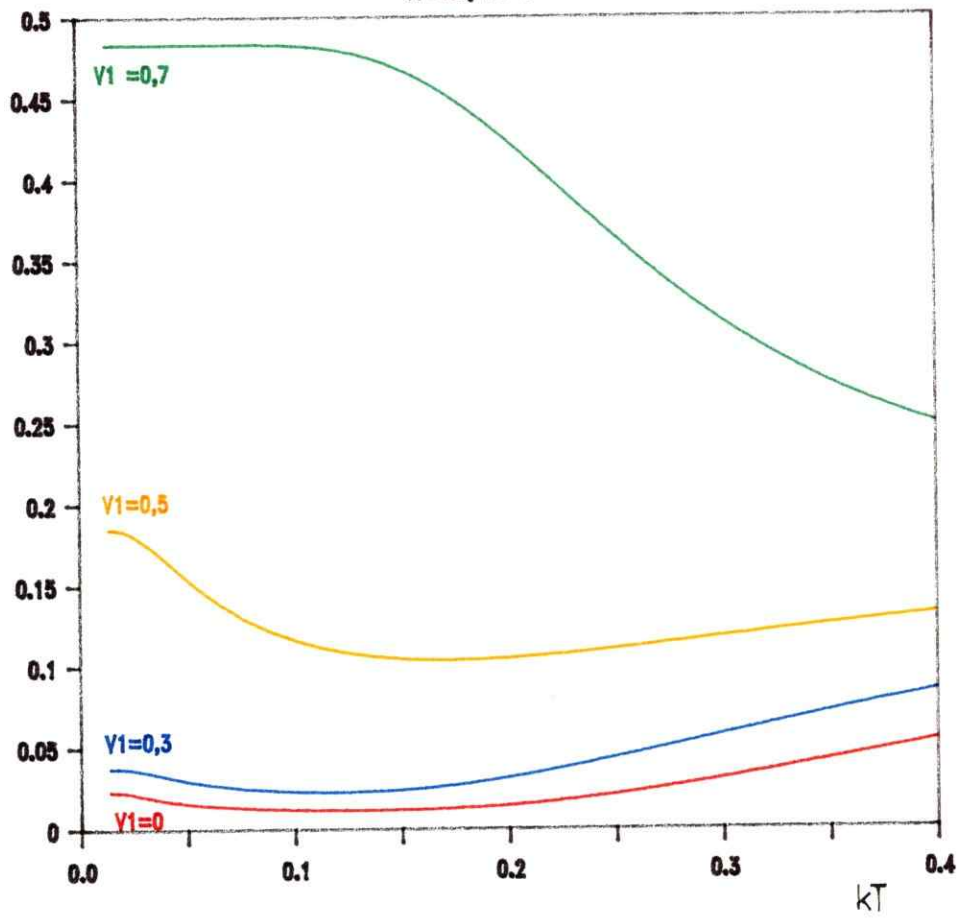


Figura (6-2)

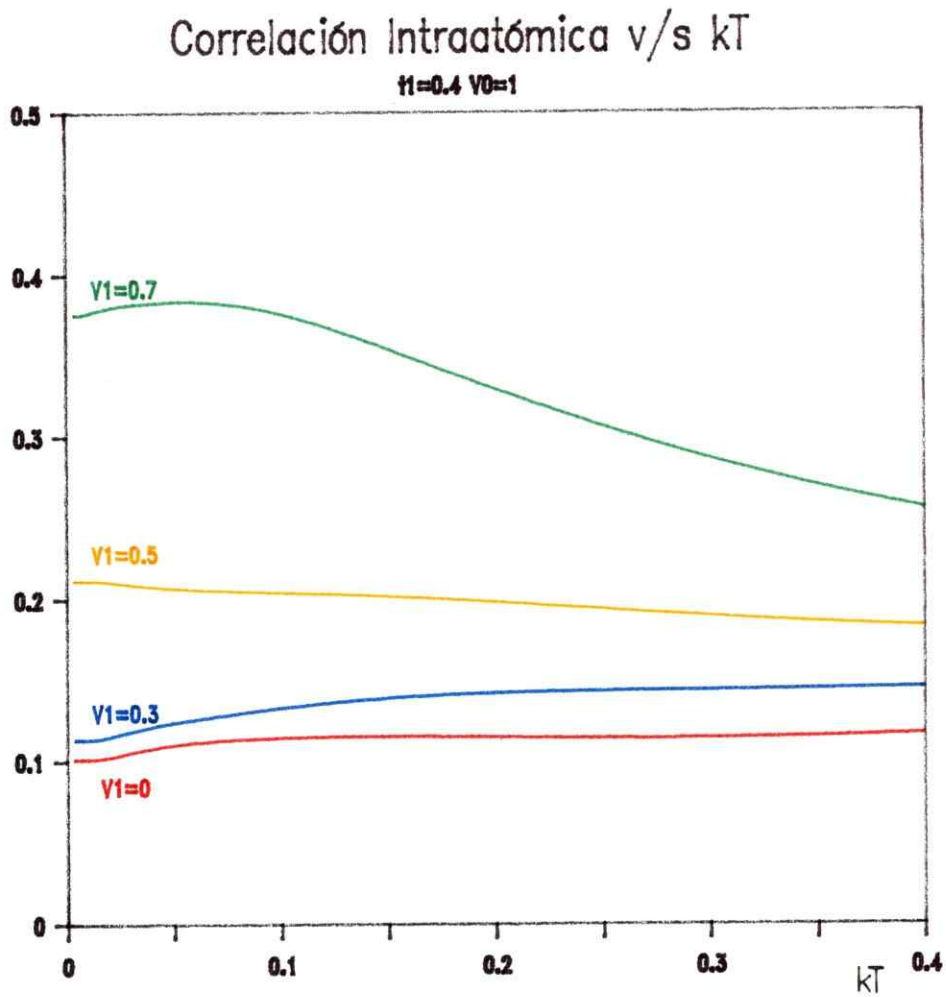


Figura (6-3)

Correlación de spines entre sitios primeros vecinos $\Lambda_1 = \langle\langle \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+1} \rangle\rangle$

Es un parámetro importante para entender el estado magnético del sistema (ferromagnético o antiferromagnético).

En la figura (6-4) se muestra los gráficos para valores de $V_1 = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ con $V_0 = 1$ y $t_1 = 0.1$.

Para $V_1 = 0$ o 0.3 ($V_0 < 2V_1$) el estado base es antiferromagnético, por lo tanto esta magnitud es negativa para $T \rightarrow 0$ se tiene $\Lambda_1 \rightarrow -\frac{1}{2}$, al crecer T Λ_1 declina rápidamente, alcanzando la mitad de su valor inicial para $T = J_1$ (acá $J_1 = \frac{2t_1^2}{(V_0 - V_1)}$ es la constante de acoplamiento del modelo equivalente de Heisenberg, que queda muy bien descrito el gráfico en su parte inicial por este modelo), eventualmente para $T \approx 3J_1$ ya Λ_1 ha bajado hasta $1/10$ de su valor inicial.

Caso $V_1 = 0.5$ ($V_0 = 2V_1$) el estado fundamental no es puramente antiferromagnético, además hay componentes tipo iónicos: es por esto que Λ_1 sube para $T = 0$, para $T \approx 3J_1$ se hace equivalente al caso anterior.

Caso $V_1 = 0.7$ ($V_0 < 2V_1$) La ausencia de electrones desapareados a bajas temperaturas lleva a valores despreciables para Λ_1 , los estados excitados aportan poco a la correlación de spin, de modo que es despreciable en todo rango de temperatura, al menos en el caso de banda estrecha ($t_1 = 0.1$). Cuando $t_1 = 0.4$ la figura (6-5) muestra que Λ_1 ya no es despreciable en $T = 0$ para $V_1 = 0.7$, esto es debido a las no despreciables componentes magnéticas que conforman el estado fundamental, los estados excitados tienen también su pequeño aporte a la correlación de spin.

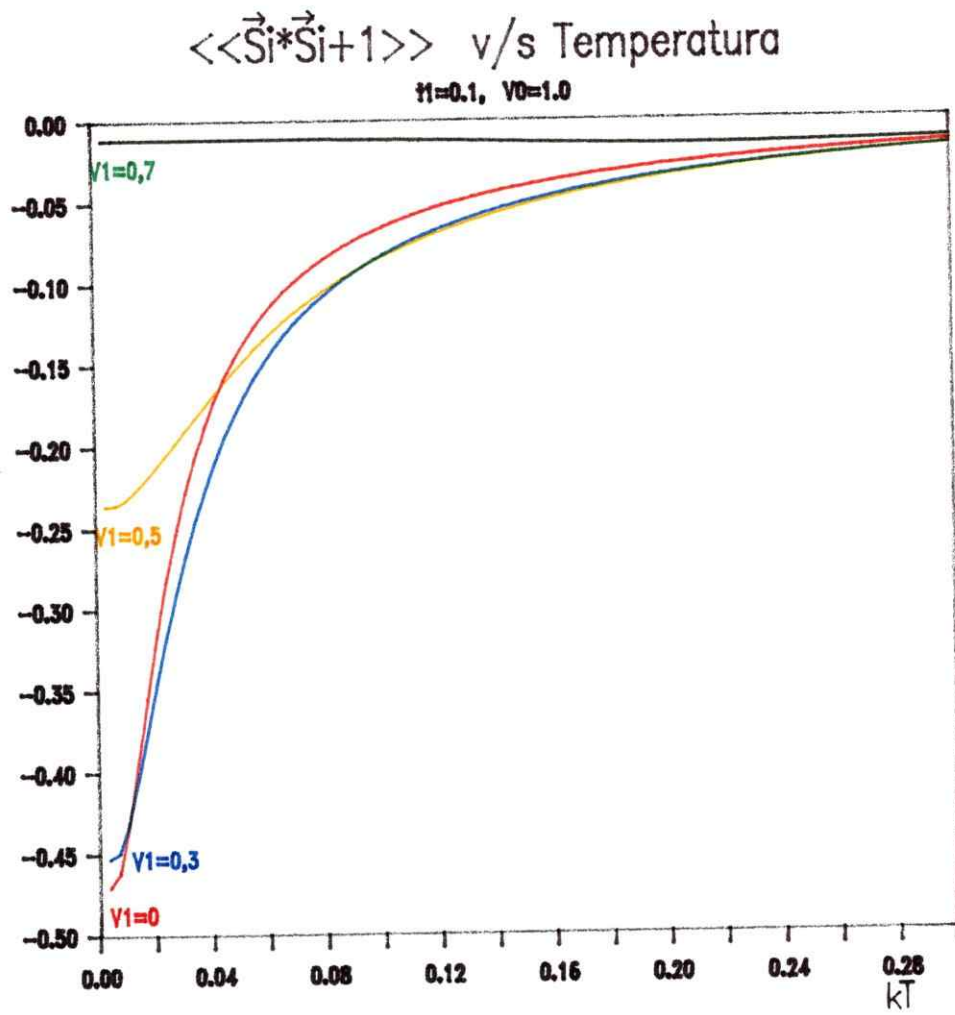


Figura (6-4)

$\langle\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \rangle\rangle$ v/s Temperatura

$\nu_1=0.4, \nu_0=1$

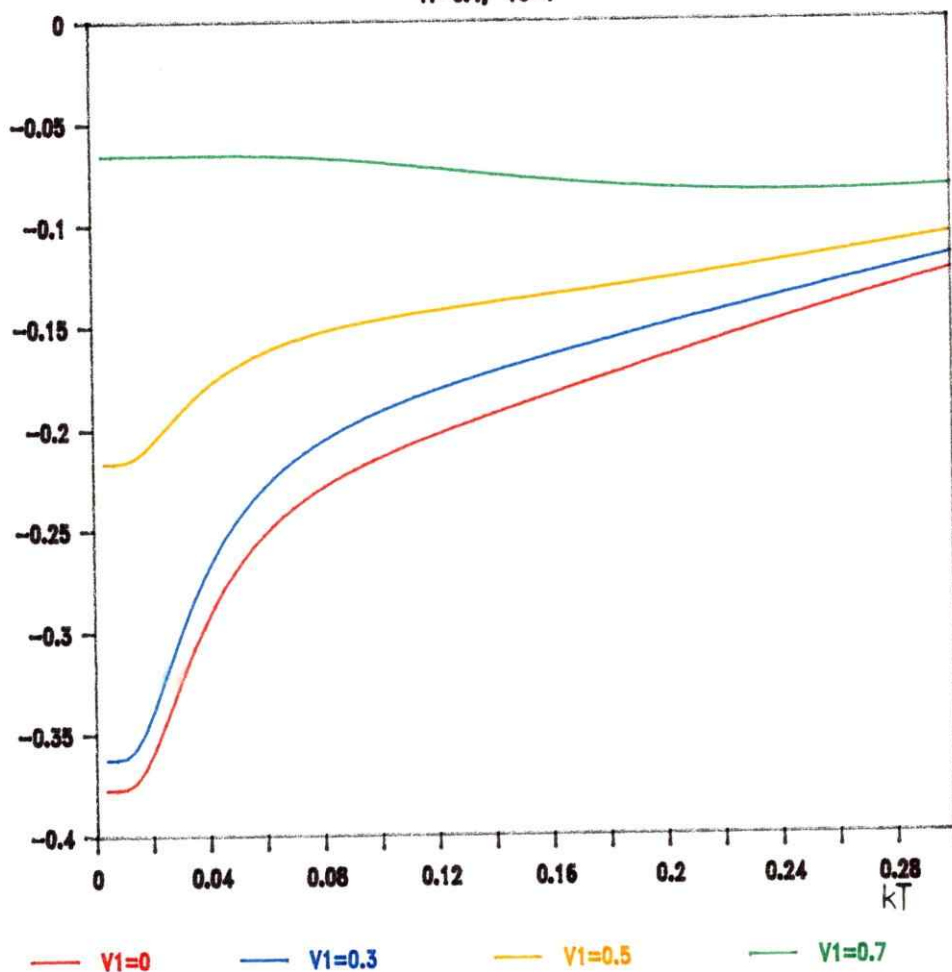


Figura (6-5)

Calor específico: $C_V \equiv$ mide la capacidad del sistema de absorber energía al aumentar la temperatura. Así $C_V(T)$ mide de un modo indirecto la población de niveles de energía: $C_V(T)$ crece cuando un grupo de niveles se empieza a poblar y decrece cuando se satura dicha ocupación.

La figura (6-6) muestra los gráficos de C_V con respecto a la temperatura para los siguientes valores de $V_1 = 0, 0.3, 0.5$ y 0.7 . Con $V_0 = 1.0$ y $t_1 = 0.1$.

Caso $V_1 = 0$ ($V_0 > 2V_1$) Se ven dos máximos bien separados entre sí con respecto a la temperatura, el primero está situado en $T \sim 3J_1$ y describe como se van poblando los $2^N = 16$ autoestados de energía de naturaleza H. London ocupados.

Para T comparable con $10J_1$ recién el sistema vuelve a tener, energía para poblar estados con pares e^-h^+ "reales", si $T \sim 0.4 \cdot (V_0 - V_1)$ se alcanza el segundo máximo y posteriormente un lento descenso (como $1/T^2$). Cuando ya empiezan a hacerse equiprobables los 70 estados del sistema.

Caso $V_1 = 0.3$ ($V_0 > 2V_1$) este gráfico es equivalente al anterior (caso $V_1 = 0$), sólo que el primer máximo baja un poco debido al estado fundamental que empieza a tener pares e^-h^+ , el segundo máximo se desplaza hacia la izquierda ($T_{\max} \approx 0.28$).

Caso $V_1 = 0.5$ ($V_0 = 2V_1$) aquí todavía se mantienen los dos máximos, el primer máximo baja aproximadamente a la mitad, debido a que el estado

fundamental ahora contiene importantes pares $e^- - h^+$, (recordar que ahora la energía de excitación de un par $e^- - h^+$ en una onda de spin, $V_0 - V_1$, alcanza su mínimo valor dentro del margen de estabilidad de onda de Spin). Los estados excitados se encuentran más cerca del estado fundamental es por esto que el mínimo del gráfico sube considerablemente y el segundo máximo baja muy poco con respecto a los casos anteriores y se desplaza más aún hacia la izquierda ($T_{\max} = 0.22$).

Caso $V_1 = 0.7$ ($V_0 < 2V_1$). En este caso la situación cambia radicalmente hay un sólo máximo el cual está situado en la región de altas temperaturas, para $T_{\max} = 0.24$ es decir cuando hay energía térmica para generar excitaciones sobre la onda de carga, las que tienen un costo energético $3V_1 - V_0$. Destacamos que en el caso de onda de carga sólo existen dos estados de baja energía, los que son cuasi-degenerados, con una separación ΔE del orden de $t_1^4 / (V_0 - V_1)^2 (3V_1 - V_0)$.

En la figura (6-7) mostramos el calor específico V/s Temperatura es equivalente a gráfico (6-6) sólo que cambiamos un sólo parámetro, aquí $t_1 = 0.4$. Según aproximación de Hubbard Heisenberg, los parámetros t_1 , V_0 , V_1 del primer modelo se funden en una sola constante de energía $J_1 = \frac{2t_1^2}{(V_0 - V_1)}$.

Así, al comparar figura (6-6) y (6-7) de C_V , concluimos, que de ser aplicable tal aproximación en ambos casos en la zona de baja temperatura, la forma de dichas curvas cerca del origen debería permanecer inalterada, salvo por un cambio de escala $1/16$. Ciertamente lo

anterior no es el caso de las curvas $V_1 = 0$ y 0.3 , pues en la figura (6-7) los máximos se sitúan mucho más a la izquierda del valor predicho ($T_{\text{máximo}}$ debería ser 0.3 ($V_1 = 0$) y 0.4 ($V_1 = 0.3$)).

Una situación gruesa del rango de validez de la aproximación de Heisenberg vista como teoría de perturbaciones sobre el término cinético se obtiene comparando los elementos de matriz de la energía cinética y la energía de creación de par. e^-h^+ primer vecino ($V_0 - V_1$) ie. según estimaciones que se pueden sacar de (4-44) o (4-40) por ejemplo

$$\frac{\sqrt{T}}{V_0 - V_1} \sim \frac{3t}{(V_0 - V_1)},$$

magnitud que debería ser mucho menor que 1 para que sean válidas consideraciones del Apéndice I; para $t = 0.4$ obviamente lo anterior no es válido.

A pesar de lo anterior en la figura (6-7) persiste la estructura de dos máximos (Caso $V_1 < \frac{1}{2} V_0$) lo cual resulta inesperado. El pequeño máximo de la figura (6-7) de $V_1 = 0.7$ se debe a la hibridización entre los dos posibles ondas de carga originalmente degenerados, que dado el alto valor de t_1 , separa considerablemente en energía las superposiciones. $B_2: S = 0$ y $A_1: S = 0$ de tales ondas de carga.

Calor Específico v/s Temperatura

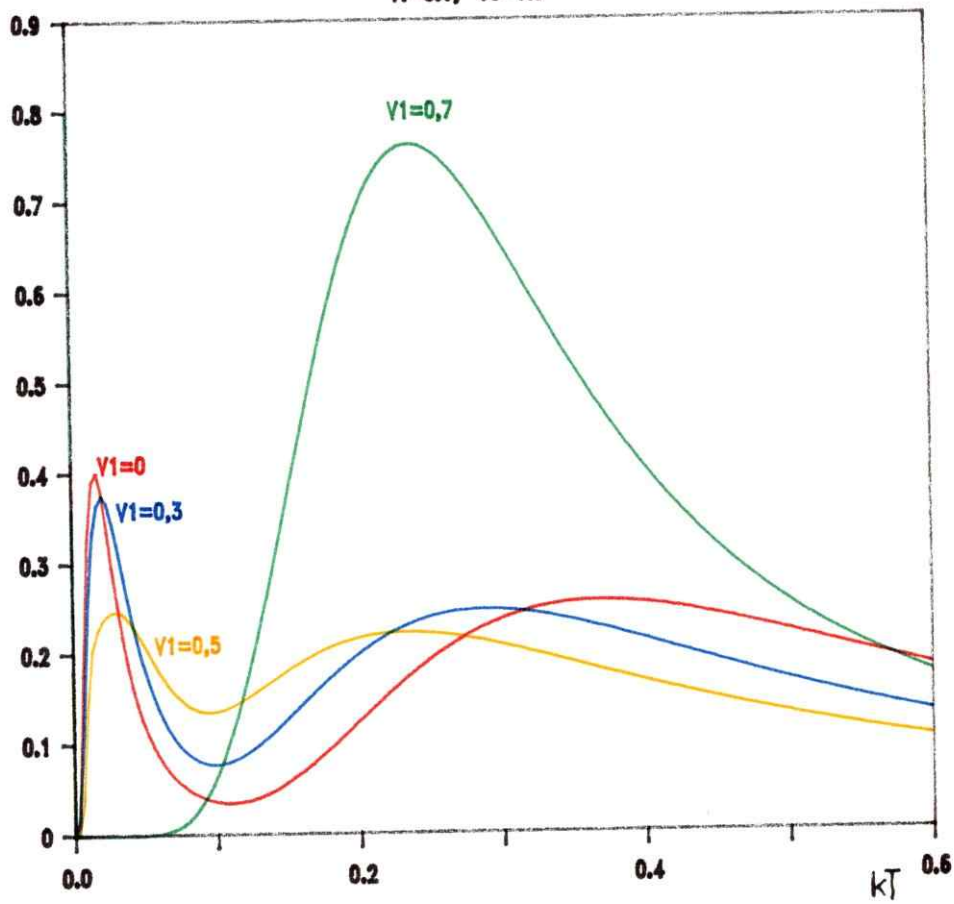
 $\eta_1=0.1, \nu_0=1.0$ 

Figura (6-6)

Calor Específico v/s Temperatura

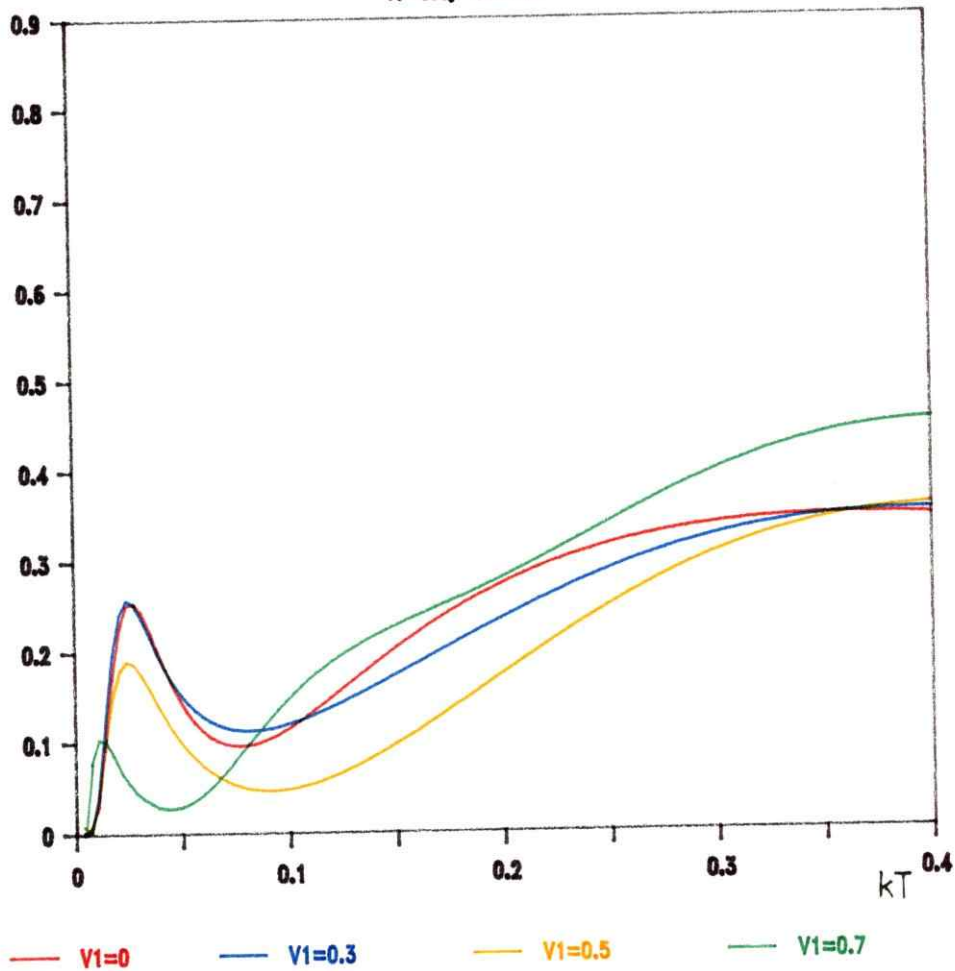
 $\tau_1=0.4, \nu_0=1.0$ 

Figura (6-7)

- Susceptibilidad Magnética χ

La figura (6-8) muestra cuatro gráficos de χ , con respecto a la temperatura para los siguientes valores $V_1 = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ con $V_0 = 1.0$ y $t_1 = 0.1$.

En términos generales, recordemos que $\chi(T) = \frac{\mu_0^2}{3Nk_B T} \langle S^2 \rangle$; así pues un cambio en T influye en χ de dos maneras distintas:

- i) Modificando $\langle S^2 \rangle$
- ii) En forma directa a través del factor $\frac{1}{T}$, tipo Ley de Curie. Si $T \rightarrow \infty \Rightarrow \langle S^2 \rangle = \frac{12}{7}$

Recordando el Capítulo II modelo de Heisenberg de 4 átomos el espectro de energía viene dado por (Salvo constantes)

$$E = J_1 (S^2 - S_1^2 - S_2^2)$$

encontramos que

$$\langle S^2 \rangle = (6e^{-2\beta J_1} + 12e^{-4\beta J_1} + 5e^{-6\beta J_1})/Z \quad (6-1)_a$$

donde

$$Z = (1 + 3e^{-2\beta J_1} + 7e^{-4\beta J_1} + 5e^{-6\beta J_1})$$

Con estos resultados, encontramos que el máximo de χ está en:

$$T = 1.25 J_1 \quad (6-1)_b$$

donde

$$J_1 = \frac{t_1^2}{(V_0 - V_1)}$$

se deduce

$$\chi_{\text{Max}} \propto \frac{(V_0 - V_1)}{t_1^2} \quad \text{y} \quad T_{\text{Max}} \propto \frac{t_1^2}{(V_0 - V_1)} \quad (6-1)c.$$

Como $V_1 = 0$ ($V_0 > 2V_1$) χ tiene un solo máximo ubicado aproximadamente $T \approx \frac{1.25 t_1}{V_0}$. Tal máximo está asociado a las excitaciones de estados magnéticos tipo H-London con $S = 1$ y $S = 2$ que están en energía del orden de J_1 del estado fundamental, que es no magnético para $T = 0^\circ\text{K}$.

Caso $V_1 = 0.3$ y 0.5 : Estos dos gráficos son en su forma parecidos al anterior, pero por lo explicado anteriormente en (6-1)_c sus máximos alcanzan menor altura respectivamente, y se desplazan levemente hacia la derecha.

Caso $V_1 = 0.7$ ($V_0 < 2V_1$) Aquí el estado fundamental es también no magnético (estado tipo Iónicos). Las primeras excitaciones donde aparecen electrones desapariados, que pueden tener estados magnéticos están a una energía de $(3V_1 - V_0)$, energía demasiado alta para poder ordenar spins; de este modo χ es mucho menor en el presente caso en comparación al caso $V_1 = 0$, de hecho en la figura (6-8) se ve que hay un orden de magnitud entre el máximo para $V_1 = 0$ y $V_1 = 0.7$; también mostramos a modo de comparación la figura (6-9) de la susceptibilidad magnética χ vs la temperatura, aquí solo cambia $t_1 = 0.4$ y los demás parámetros son los mismos de la figura (6-8).

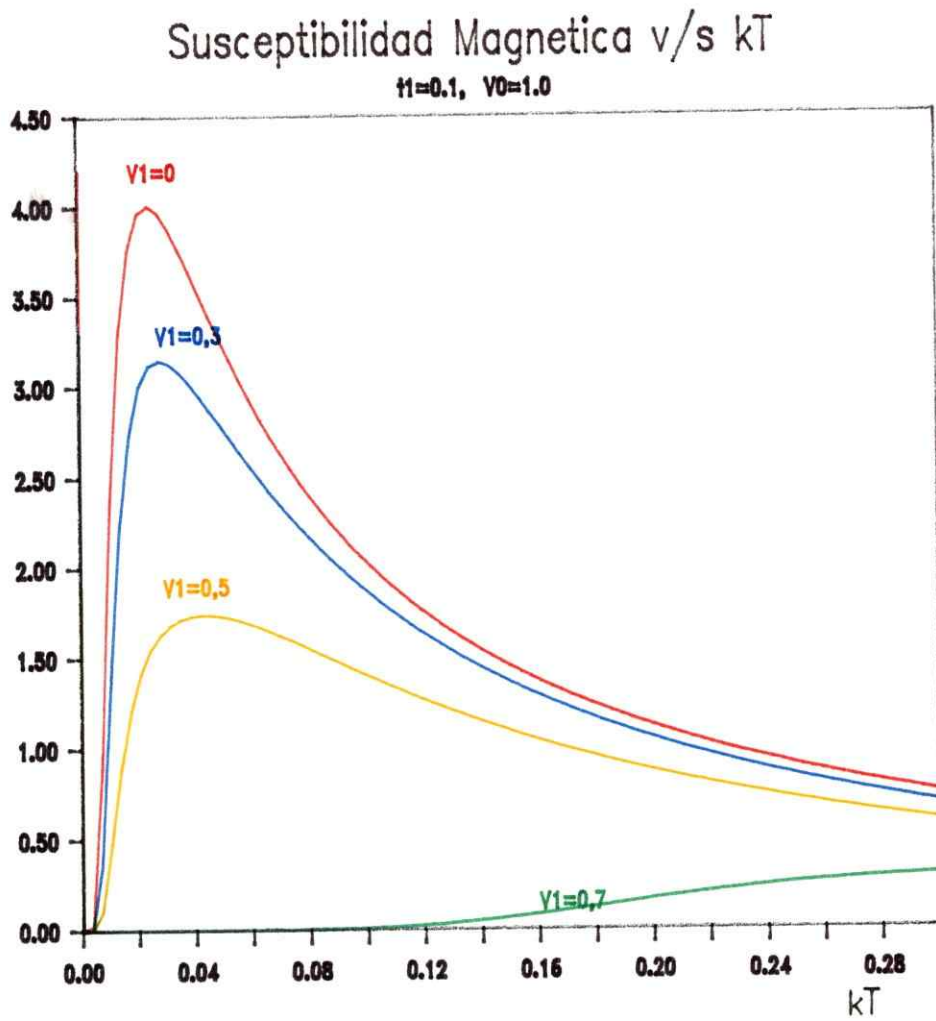


Figura (6-8)

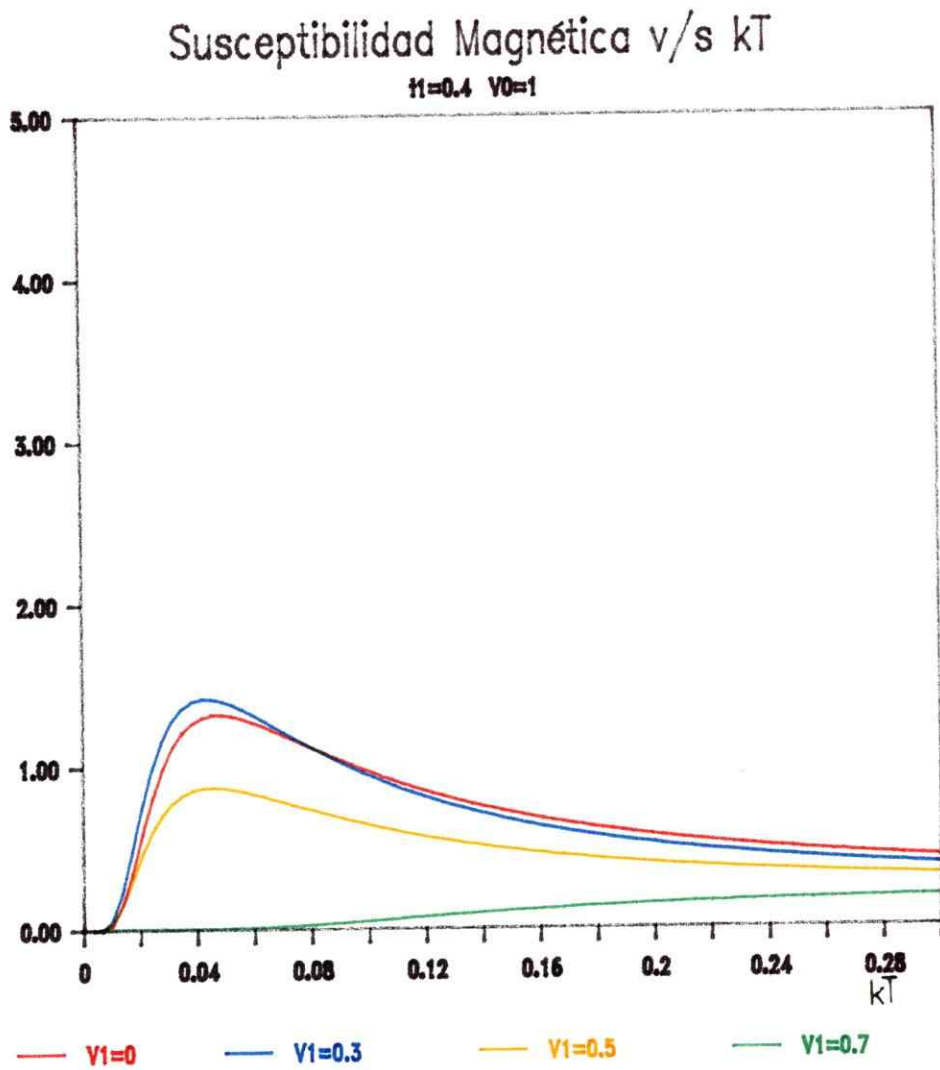


Figura (6-9)

ii) Soluciones transferencia electrónica entre segundos vecinos

$$t_1 \text{ y } t_2 \neq 0.$$

Cambiamos la topología del sistema pasando continuamente del cuadrado al tetraedro, y de allí a un par de dímeros (A,C), (B,D) prácticamente desacoplados entre sí. Llamando a_1 y a_2 a las distancias (A,B) y (A,C) respectivamente, podemos asumir que $t_2 = t_1 e^{-(a_2 - a_1)/r_0}$ siendo r_0 el radio del respectivo estado de Wannier (obviamente, al trabajar con estados del tipo p o d, dado su carácter direccional, la relación anterior no es rigurosamente válida).

Asimismo, es plausible asumir $V_2 = \left[\frac{a_1}{a_2} \right] V_1$ dado el carácter Coulombiano de la interacción, de modo que t_2/t_1 y V_2/V_1 no son independientes. Sin embargo, para no involucrar efectos de distinta naturaleza en un mismo estudio, en una primera etapa trabajaremos con $V_1 = V_2 = 0$.

En primer lugar investigamos cuál es el estado fundamental del sistema. Barriando el plano (t_1, t_2) hemos concluido que el estado fundamental es $(B_1, S = 0)$ si $|t_2| \leq t_1$; en cambio, si $|t_2| > |t_1|$ el estado fundamental es $(A_1, S = 0)$. Lo anterior calza con el estudio del modelo de Heisenberg, cuyo estado fundamental es justamente $(B_1, S = 0)$ si $J_1 > J_2 > 0$ y $(A_1, S = 0)$ si $J_2 > J_1 > 0$; también coincide con los resultados de Victora y Falicov (1984), los que trabajaron el caso especial del tetradro (i.e. $t_1 = t_2$), obteniendo como estado fundamental la Representación Irreducible (R.I.) $E(T_d)$, que se descompone al restringir T_d a D_{2d} (usando la notación de Tinkham)

según $E(T_d) = A_1(D_{2d}) + B_1(D_{2d})$. Por otro lado, el estado fundamental de la R.I. $A_1 S = 0$ en el límite Heitler-London ($t_j/I \rightarrow 0$) es particularmente sugestivo de la situación física que se da en el caso $a_1 \gg a_2$, donde se forman dos dímeros básicamente independientes entre sí i.e. los pares (A,C) y (B,D) (ver apéndice II solución del dímero A-C); de hecho tenemos en el límite $I \rightarrow \infty$ que

$$\varphi_{S=0,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_{\uparrow}^{\dagger} C_{\downarrow}^{\dagger} - A_{\downarrow}^{\dagger} C_{\uparrow}^{\dagger})(B_{\uparrow}^{\dagger} D_{\downarrow}^{\dagger} - B_{\downarrow}^{\dagger} D_{\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (6-2)a$$

vale decir, los dos electrones compartidos entre los átomos A y C, forman un singlete, habiendo otro singlete en el par (B, D).

Estudio de Magnitudes Físicas $t_2 \neq 0$.

El estudio de la variación de diversas magnitudes físicas con respecto a la razón t_2/t_1 está en estrecho acuerdo con la discusión anterior. Cabe destacar la brusca transición de un régimen a otro cuando t_2/t_1 cruza por los puntos ± 1 , lo último no sólo es cierto si $I \gg |t_1|, |t_2|$, sino que (sorprendentemente) vale aún si I es comparable con $|t_1|, |t_2|$.

Correlación de Spin a primeros y segundos vecinos.

En la figura (6-10) se muestra la correlación de spin a primeros vecinos $\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle$; respecto a t_2/t_1 para $T = 0^\circ\text{K}$ y $V = 0$ en la curva A corresponde al valor de $t_1 = 0.1/I$ y la curva B $t_1 = 0.4/I$.

En la figura (6-11) se muestra $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_2 \rangle\rangle$ (correlación de spin a segundos vecinos) la curva A corresponde a $t_1/I = 0.1$ y la B a $t_1/I = 0.4$.

En el límite $I \gg t_1, t_2$, donde coinciden los modelos de Hubbard y Heisenberg se tienen los siguientes resultados (ver tabla (2-8) Capítulo II, IV)

J_1/J_2	Estado Base	$\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle\rangle$	$\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_2 \rangle\rangle$
> 1	$B_{1,S=0}$	$-1/2$	$1/4$
< 1	$A_{1,S=0}$	0	$-3/4$

En el caso $t_1/I = 0.1$ se tiene $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle\rangle \approx -0.47$ si $|t_2| \leq t_1$ y $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle\rangle \approx -0.01 \rightarrow 0$ si $|t_2| > t_1$, esto esta en notable acuerdo con la tabla anterior. En el caso $t_1/I = 0.4$ se tiene $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle\rangle \approx -0.375$ si $|t_2| \leq t_1$ y $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_1 \rangle\rangle \approx -0.025 \rightarrow 0$ si $|t_2| > t_1$, siendo notable el salto en un estrechísimo margen de t_2 , lo cual es muy sorprendente dado el alto valor del término de transferencia t_1 .

Para la correlación de spin a segundos vecinos si $t_1/I = 0.1$ (alta correlación) $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_2 \rangle\rangle \approx 0.23$ si $|t_2| < t_1$, fluctuando en un margen $-0.67 \leftrightarrow -0.7$ para $|t_2| > t_1$. Para baja correlación $t_1/I = 0.4$ los respectivos valores son $\langle\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_2 \rangle\rangle \approx 0.15$ si $|t_2| < t_1$, fluctuando en el margen $-0.5 - 0.55$ para $|t_2| > t_1$.

Tanto en el caso de alta correlación como de baja correlación, destaca nuevamente lo brusco de la transición cuando $|t_2|/t_1$ cruza por ± 1 ; esto es un resultado inesperado a priori; sobre todo en el caso de baja correlación, lo que indica que nuestros resultados trascienden por sobre el simple análisis del modelo de Heisenberg (de hecho, en el caso $t_1/I = 0.4$ el apartamiento respecto a tal modelo es notorio). También es destacable que si $|t_2| < |t_1|$ las magnitudes físicas acá consideradas apenas se ven afectadas por la variación de t_2 , lo que equivale a asimilar el caso $|t_2| < |t_1|$ al caso $t_2 = 0$.

Para terminar, en la figura (6-12) se muestra la correlación de spin a segundos vecinos usando la solución exacta (curva A) contrastándola con la solución aproximada curva B ($t_1 = 0$; aproximación de dos dímeros ver apéndice II), aquí se varía t_2/I entre $[-1, 1]$, para ambas curvas $KT = 0.05$ y $V = 0$, la solución exacta (curva A) toma el valor de $t_1/I = 0.1$.

Las figuras muestran la equivalencia entre la solución exacta y la solución de dos dímeros para valores de $t_2 > 3t_1$ ($t_1 = 0.1$) obviamente para t_1 más pequeño la equivalencia es mejor, llegando a ser idéntica para $t_1 = 0$ en la solución exacta.

Correlacion de Spin $\langle\langle S_0^* S_1 \rangle\rangle$ v/s t_2/t_1

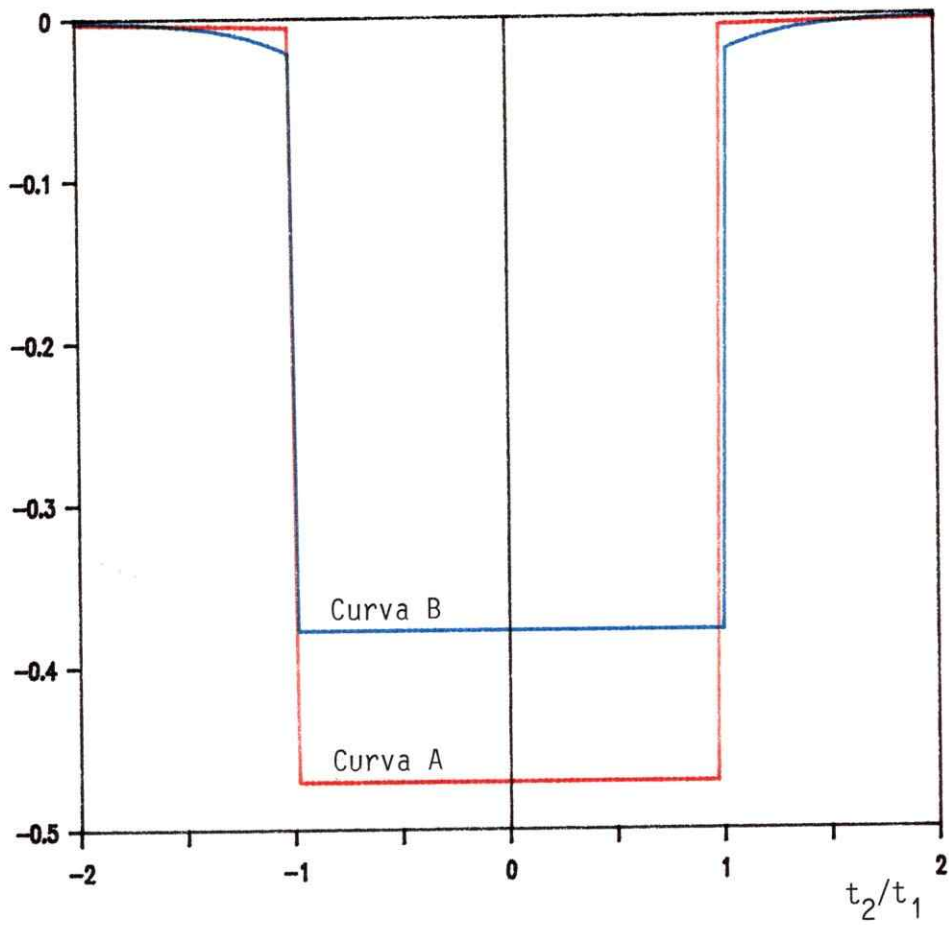


Figura (6-10)

Curva A: $t_{1/I} = 0.1$;

Curva B: $t_{1/I} = 0.4$

$I = 1$, $KT = 0$.

Correlacion de Spin $\langle\langle S_0 \cdot S_2 \rangle\rangle$ v/s t_2/t_1

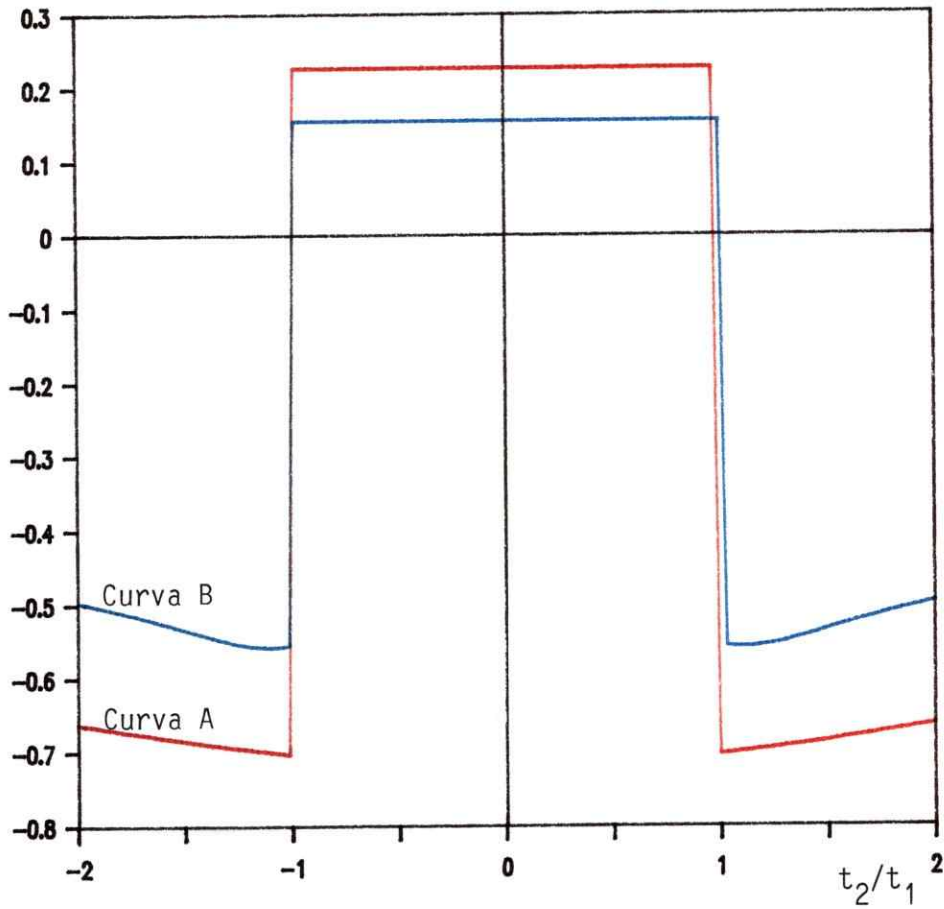


Figura (6-11)

Curva A: $t_{1/I} = 0.1$;

Curva B: $t_{1/I} = 0.4$

$I = 1$, $KT = 0$.

$\langle\langle S_0 * S_2 \rangle\rangle$ v/s t_2 ; A=Dímero($t_1=0$) B= $t_1=.1$

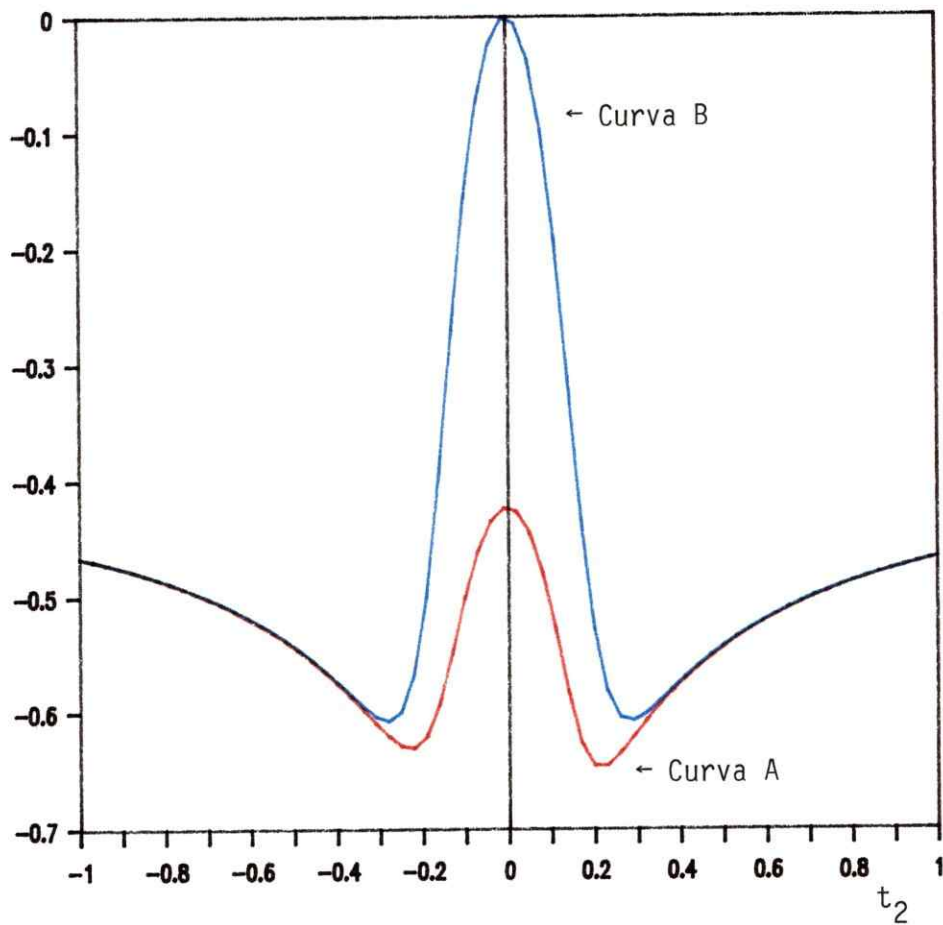


Figura (6-12)

Curva A solución exacta, con $t_1 = 0.1$

Curva B solución de dos Dímeros ($t_1 = 0$)

$KT = 0.05$ y $V = 0$, para A y B.

$I = 1.0$

iii) Algunas Consideraciones Adicionales

En el Capítulo II se mostró, que la repulsión a primeros vecinos V_1 , pueden introducir elementos físicos totalmente nuevos respecto al modelo simple de Hubbard: si $V_0 < 2V_1$ se estabiliza un estado base tipo onda de carga. Cabe preguntar si en el caso $V_0 > 2V_1$ existen diferencias cualitativas entre el modelo simple de Hubbard y su versión generalizada, o bien la repulsión interatómica sólo renormaliza V_0 . De hecho, en el límite de alta correlación (un electrón en cada sitio; t pequeño), la energía de formación de un par e-h se modifica por causa de V_1 según $V_0^{eff} = V_0 - V_1$ (ver Capítulo II).

En la figura (6-13) se somete a prueba esta idea (rigurosamente válida en el caso de alta correlación y excitaciones de baja energía); usando $t_1 = 0.1$ allí se compara $C_V(T)$ para $V_0 = 1.0$, $V_1 = 0.3$, curva A, respecto al caso $V_0 = V_0^{eff} = 0.7$, $V_1 = 0$, curva B se puede apreciar que el acuerdo entre ambas curvas es relativamente bueno. Salvo que en A el peak de baja temperatura es algo más cercano al valor de Heisenberg.

El buen acuerdo entre ambas curvas sorprende, pues a temperaturas intermedias se espera la aparición de pares e h no ligados (no primeros vecinos), e interacción entre parejas de pares e h.

En la figura (6-14) se muestra la deslocalización electrónica $\tau = \langle\langle C_{l,\sigma}^+ C_{l+1\sigma} \rangle\rangle$ versus V_1 para $t_1/V_0 = 0.05$, $K_B T/V_0 = 0.01$; en la curva A se elige $V_0 = 1.0$ y en la B se usa la aproximación antes discutida $V_0^{eff} = 0.7$, $V_1 = 0$, la primera curva, asociada al

resultado exacto, muestra en forma notable como V_0 y V_1 tienden a contrarestarse mutuamente, llegando a una situación relativamente deslocalizada (τ alto) para el valor $V_0 = 2V_1$ de la transición antiferromagnética - onda de carga. La curva B muestra un buen acuerdo con el resultado exacto poco antes de la transición.

Por último mostramos la figura (6-15) donde comparamos la siguiente igualdad (facilmente demostrable) V/S Temperatura

$$\langle \check{N}_{i\uparrow} \check{N}_{i\downarrow} \rangle = 1 - \langle \check{q}_i \check{q}_{i+1} \rangle$$

igualdad válida sólo cuando consideramos el modelo de Hubbard con interacción a primeros vecinos y un electrón por átomo, aproximando el espacio de Hilbert a sólo estados Heitler-London y aquellos con pares e-h ligados (i.e. primeros vecinos), omitiendo otro tipo de ligaduras de pares e-h. La curva A es la parte derecha de la igualdad y la curva B es la parte izquierda, para los valores de $t_1 = 0.1$ y $V_1 = 0$ se ve que la igualdad se mantiene hasta $k_B T/t_1 \leq 1.5$ para valores mayores pierde validez, lo cual se esperaba, ya que a esa temperatura se exitan pares e-h no ligados.

Calor Especifico v/s Temperatura

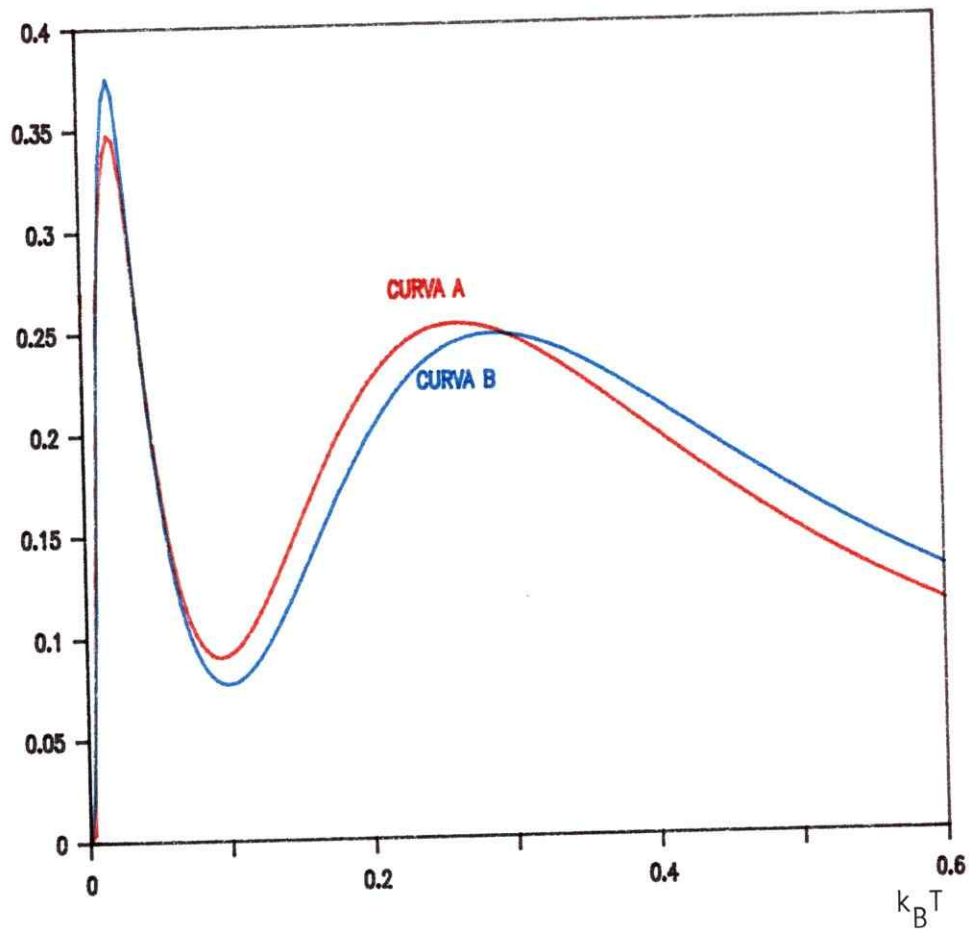


Figura (6-13)

Curva A: $V_0 = 1,$ $V_1 = 0.3$

Curva B: $V_0 = 0.7,$ $V_1 = 0$

$t_1 = 0.1$

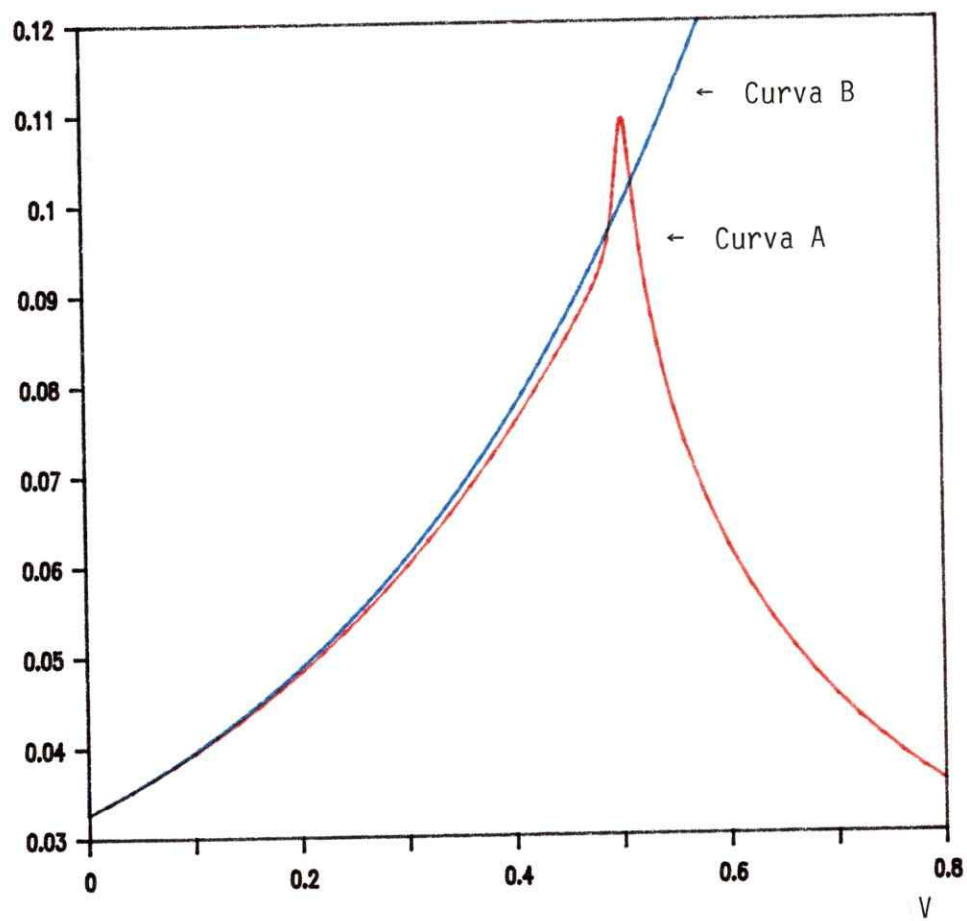
Deslocalización $v/s V$ 

Figura (6-14)

Curva A: $V_0 = 1$; $V_1 = V$

Curva B: $V_0 = 1-V$; $V_1 = 0$

$t_1 = 0.05$, $K_B T = 0.01$

$$A = \langle\langle \check{N}_i \check{N}_i \rangle\rangle ; B = 1 - \langle\langle \check{q}_i \check{q}_i + 1 \rangle\rangle \quad v/s \quad kT$$

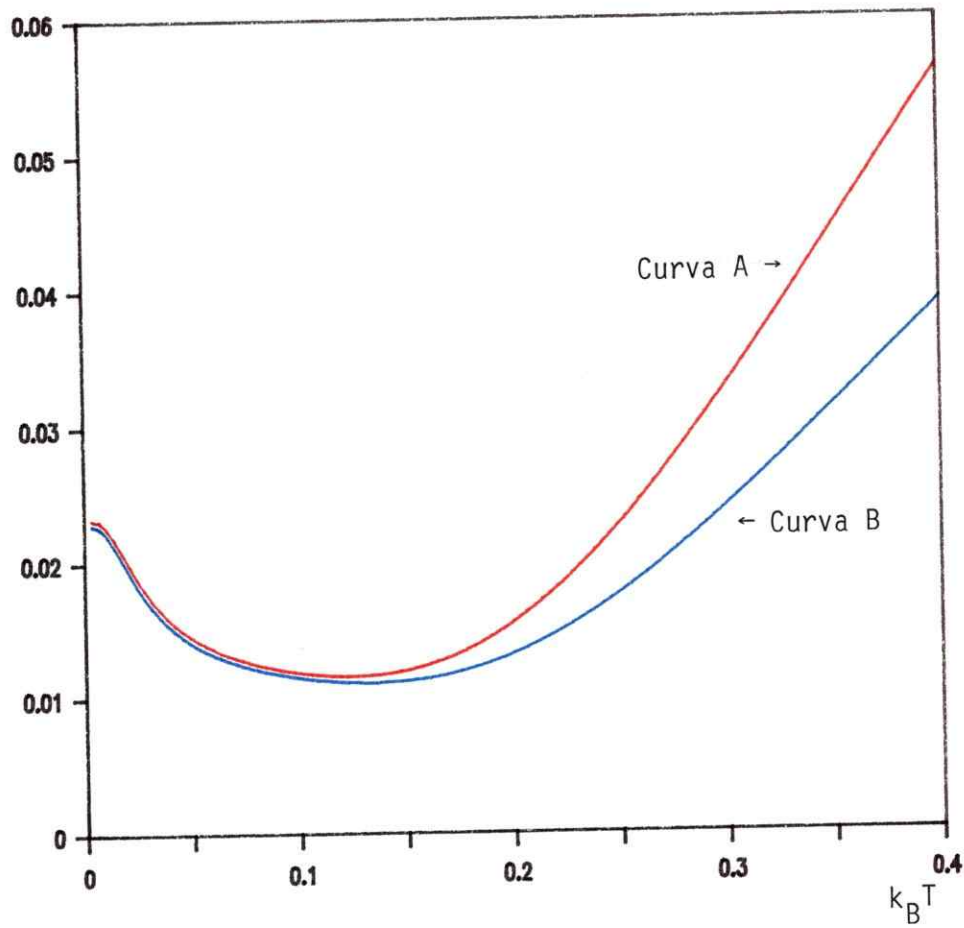


Figura (6-15)

$$V_0 = 1.0$$

$$t_1 = 0.1$$

$$V_1 = 0$$

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se estudió la termodinámica del modelo de Hubbard generalizado para un sistema de cuatro átomos y cuatro electrones, con transferencia y repulsión electrónica entre todos los pares atómicos; nuestra disposición geométrica corresponde a un paralelepipedo de base cuadrada, con dos átomos en la cara inferior y dos átomos en la cara superior, ver figura (1-1). Esta geometría corresponde a la simetría D_{2d} . Hemos modificado continuamente la topología del sistema, partiendo del caso unidimensional ($t_2 = 0$; los cuatro átomos en los vértice de un cuadrado), pasando por el caso de frustración del antiferromagnetismo ($t_2 = t_1$; los átomos forman un tetraedro) y terminando con dos cadenas débilmente acopladas ($t_1 \ll t_2$), cada cadena con dos átomos. Hemos calculado varias magnitudes termodinámicas, como calor específico, susceptibilidad magnética y funciones de correlación de carga y spin.

Al analizar el caso unidimensional ($t_2 = 0$), en primer lugar corroboramos la conocida división en dos regímenes para el modelo de Hubbard generalizado (véase, por ejemplo, Mazumdar y Campbell, 1985): régimen tipo "onda de carga" (caso $v_0 < 2v_1$) y régimen tipo "onda de

spin" ($v_0 > 2v_1$). Tal división se pone de manifiesto en las funciones de correlación, el calor específico y la susceptibilidad; por ejemplo, para la correlación intra-atómica (α), en el régimen de banda estrecha ($t_1 \ll v_0$), se tiene $\alpha \rightarrow 0$ para ondas de spin (OS) y tiende a 1/2 para ondas de carga (OC). La susceptibilidad magnética y la correlación de spin a primeros vecinos, en el caso de OC, son esencialmente nulas en todo rango de temperatura. Para el calor específico versus temperatura aparece un solo máximo en el caso de OC, estando éste ubicado en la región de altas temperaturas y asociado a excitaciones de tipo coulombiano. Em cambio, en el caso de OS aparecen dos máximos, uno en la región de altas temperaturas, asociado a la excitación de pares e-h "reales" y el otro máximo en la región de bajas temperaturas, $k_B T \approx J_1 = 2t_1^2/(v_0 - v_1)$, que está asociado a las excitaciones magnéticas del Hamiltoniano de Heisenberg. Al subir la temperatura persisten las diferencias cuantitativas entre los regímenes de OC y OS.

En el capítulo II vimos que el modelo de Hubbard y Heisenberg son equivalentes en el límite $v_0 \gg t_1$, $v_0 > 2v_1$, obteniendo en el segundo modelo las siguientes constantes de acoplamiento: a primeros vecinos $J_1 = 2t_1^2/(v_0 - v_1)$, y a segundos vecinos $J_2 = 2t_2^2/v_0$. En el modelo de Heisenberg encontramos que el calor específico (C_V) para nuestro cúmulo con $J_2 = 0$ tiene un máximo en $k_B T_M = 0.95 J_1$ con $C_V(T_M) = 0.46 k_B$. En la figura (6-6) mostramos los resultados del calor específico para el modelo de Hubbard, con $t_1 = 0.1$ y $v_0 = 1.0$ ($t_1 \ll v_0$). Apreciamos pequeñas desviaciones con respecto al modelo de Heisenberg para $v_1 = 0.0$ y 0.3, tanto en el máximo de C_V , como en la temperatura T_M a que ocurren. Estos valores resultan más bajos en el modelo de Hubbard que en el modelo

equivalente a Heisenberg. Al incrementar la transferencia electrónica, $t_1 = 0.4$ (figura (6-7)), encontramos que tanto T_M como, $C_V(T_M)$ para el modelo de Hubbard se encuentran notoriamente desviados del modelo de Heisenberg; esto no es sorprendente ya que estamos con un valor de t_1 de de masiado grande, para el cual no es permitido asociar ambos modelos.

Otra comparación realizada en esta tesis, es entre el modelo de Hubbard simple y su versión generalizada. Existe un buen acuerdo entre ambos al renormalizar en el primer modelo la interacción intra-atómica ($v_0^{eff} = v_0 - v_1$). Este acuerdo se da sólo en el caso $v_0 > 2v_1$ y además en el límite de alta correlación ($t_1 \ll v_0$ y un electrón por sitio). La comparación entre ambos modelos se muestra en los gráficos de calor es pecífico (figura (6-13)) y deslocalización a primer vecino (figura (6-13))

Al introducir transferencia electrónica a segundos vecinos ($t_2 \neq 0$), nos interesó investigar el estado fundamental del sistema, barriendo el plano (t_1, t_2) . En este caso el estado fundamental es $B_1(S = 0)$, si $|t_2| < |t_1|$ (estado de naturaleza antiferromagnética (AF)); en cambio, si $|t_2| > |t_1|$, el estado fundamental es $A_1(S = 0)$ (estado de naturaleza paramagnética (PM)). Lo anterior concuerda con el estudio del modelo de Heisenberg cuyo estado fundamental es justamente $B_1(S = 0)$, si $J_1 > J_2 > 0$, y $A_1(S = 0)$, si $J_2 > J_1 > 0$. También coincide con los resultados de Victora y Falicov (1984), los que trabajaron el caso especial del tetraedro (i.e. $t_1 = t_2$). Por otro lado nuestros

resultados exactos difieren del diagrama de fases de E. Marsch y colaboradores (1977), obtenido en la aproximación de Hartree-Fock y para una cadena infinita. Parte de las discrepancias se deben al carácter aproximado de la solución de Marsch y, también, el carácter finito de nuestro sistema lo que impide sacar conclusiones definitivas respecto al diagrama de fases.

Al estudiar diversas magnitudes físicas con respecto a la razón t_2/t_1 concluimos que ellas muestran una brusca transición de un régimen a otro cuando t_2/t_1 cruza por los puntos ± 1 ; para tal valor el cúmulo se transforma en un tetraedro, de modo que se tiene una total frustración del orden antiferromagnético al formarse triángulos equiláteros entre las uniones atómicas. En el caso $t_1 > t_2$ se aprecia un estado de spines primeros vecinos antiparalelos y segundos vecinos paralelos. Para $|t_1| < |t_2|$ se tiene dos dímeros casi independientes, los pares (A,C) y (B,D); estos dímeros poseen una fuerte correlación interna antiferromagnética y correlación de spin interdímeros casi nula. Todos estos resultados concuerdan con el modelo de Heisenberg y pueden ser corroborados al observar los gráficos de correlación de spin a primeros y a segundos vecinos (6-10) y (6-11), respectivamente.

En términos generales podemos concluir que el efecto de la topología sobre las propiedades físicas del modelo de Hubbard resulta sorprendente, pues aún en el caso débilmente correlacionado se tiene un brusco cambio de régimen al cruzar por el caso frustrado ($t_1 = t_2$).

Una posible ampliación a este trabajo sería introducir acoplamiento electrón-fonón. Los resultados que hemos obtenido, y el estudio de

gráficos (6-10) y (6-11) (correlación de spin a primero y segundos vecinos) sugieren que redes frustradas sufren distorsión de Peierls aún en el caso de acoplamiento electrón-fonón muy débil.

Las conclusiones más importantes pueden resumirse en:

- a) El sistema estudiado con el hamiltoniano de Hubbard generalizado muestra dos regímenes cualitativamente distintos: régimen tipo "onda de carga" para $V_0 < 2V_1$ y régimen tipo "onda de spin" para $V_0 > 2V_1$. Esta división se mantiene al aumentar tanto la temperatura como la transferencia a primeros vecinos.
- b) El modelo de Heisenberg muestra un buen acuerdo con el modelo de Hubbard generalizado, en los siguientes límites: $V_0 > 2V_1$ y $t_1 \ll V_0$. Para el primer modelo se obtienen las siguientes constantes de acoplamiento: a primeros vecinos $J_1 = 2t_1^2/(V_0 - V_1)$, y a segundos vecinos $J_2 = 2t_2^2/V_0$.
- c) Existe una razonable similitud entre el comportamiento del modelo de Hubbard simple y su versión generalizada, al redefinir en el primer modelo de correlación intraatómica, $V_0^{\text{eff}} = (V_0 - V_1)$; esta equivalencia se da para $V_0 > 2V_1$ y en el límite $t_j \ll V_0$.
- d) Al introducir transferencia a segundos vecinos podemos variar la topología del sistema, encontrando una brusca transición de un régimen a otro al cruzar por $t_1 = t_2$; para esta igualdad los átomos forman un tetraedro, teniéndose una total frustración del orden antiferromagnético. Si $t_1 > t_2$ se tiene un estado de spines con primeros vecinos antiparalelos y segundos vecinos paralelos. Si $t_1 < t_2$ se tiene dos dímeros casi independientes.

APENDICE I

Relación entre el Modelo de Hubbard y Heisenberg para hopping
y repulsión a distancia arbitraria.

$$\check{H} = \check{H}_0 + \check{T} \quad (1)a$$

donde

$$\check{H}_0 = \sum_{\ell}^N [In_{\ell\uparrow}n_{\ell\downarrow} + \sum_j v_j q_{\ell} q_{\ell+j}] \quad (1)b$$

$$\check{T} = \sum_{\ell\sigma}^N \sum_j t_j [C_{\ell\sigma}^+ C_{\ell+j\sigma} + H.c] = \sum_j^N \check{T}_j \quad (1)c$$

La forma más general de un autoestado de \check{H} es:

$$|\psi_{\nu}\rangle = \sum_{\{m_{\ell\sigma}\}} K\{m_{\ell\sigma}\} \prod_{\ell\sigma} C_{\ell\sigma}^+ |0\rangle \quad (1)d$$

hay $\binom{2N}{N}$ configuraciones $\{m_{\ell\sigma}\}$; con $\sum_{\ell\sigma} m_{\ell\sigma} = Ne$ (Ne N° de electrones), $K\{m_{\ell\sigma}\}$ son diferentes constantes para cada configuración, Π' es el producto de los $C_{\ell\sigma}^+$ y sólo considera término con $m_{\ell\sigma} = 1$

Eliminemos la energía cinética \check{T} a primer orden usando el siguiente operador unitario

$$e^{\check{S}}, \quad \text{con } \check{S}^+ = -\check{S} \quad (\text{antihermítico}) \quad (2)a$$

tal que:

$$[\check{H}_0, \check{S}] = \check{T} \quad (2)b$$

$$\check{H} \rightarrow \tilde{H} = e^S \check{H} e^{-S} \quad (3)a$$

$$e^S \psi_\nu = \tilde{\psi}_\nu ; e^S c_{\ell\sigma}^+ e^{-S} = \tilde{c}^+ \quad (3)b$$

$$|\tilde{\psi}_\nu\rangle = \sum_{\{m_{\ell\sigma}\}} \prod_{\ell\sigma} K_{\ell\sigma} \tilde{c}_{\ell\sigma}^+ |0\rangle \quad (3)c$$

Al expresar \tilde{H} en función de los nuevos operadores $\tilde{c}_{\ell\sigma}$, su forma coincide exactamente con la forma de H , sólo que se debe cambiar $c_{\ell\sigma} \rightarrow \tilde{c}_{\ell\sigma}$ y $\tilde{q}_\ell = \tilde{n}_{\ell\uparrow} + \tilde{n}_{\ell\downarrow}$ con $\tilde{n}_{\ell\sigma} = \tilde{c}_{\ell\sigma}^+ \tilde{c}_{\ell\sigma}$. Sólo al obtener \tilde{H} en función de los viejos operadores $c_{\ell\sigma}$ (teniendo S en función de estos viejos operadores), se cumple:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = e^{\check{S}} \check{H} e^{-\check{S}} &= \check{H} + [\check{S}, \check{H}_0] + \frac{1}{2} [\check{S}, [\check{S}, \check{H}_0]] + \\ &+ \frac{1}{3!} [\check{S}[\check{S}[\check{S}, \check{H}_0]]] + O(t^3) \end{aligned} \quad (4)a$$

Asumimos $\check{H}_0 \gg \check{T}$, sabemos de (2)b que $\check{S} \sim O(\check{T})$, al retener en (4)a términos hasta $O(\check{T}^2)$ obtenemos:

$$\tilde{H} = \check{H}_0 - \frac{1}{2} [[\check{H}_0, \check{S}], \check{S}] \quad (4)b$$

usando (2)b tenemos:

$$\tilde{H} = \check{H}_0 - \frac{1}{2} [\check{T}, \check{S}] \quad (5)$$

El hamiltoniano (5) así obtenido dependera sólo I, V_j, t_j^2 ; $j = 1 \dots n$.

Proyectemos \tilde{H} sobre el subespacio H-London de dimensión 2^N ; así los autoestados de $\tilde{H}, \tilde{\Psi}_v$ serán sumas de estados H-London.

Usemos los siguientes proyectores por sitio.

$$\check{v}_\ell^- = \check{n}_{\ell\uparrow}\check{n}_{\ell\downarrow} = \begin{cases} 1 & \text{si } \check{q}_\ell = 2 \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (6a)$$

$$\check{v}_\ell^+ = (1 - \check{n}_{\ell\uparrow})(1 - \check{n}_{\ell\downarrow}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \check{q}_\ell = 0 \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (6b)$$

$$\check{v}_\ell^\sigma = \check{n}_{\ell\sigma} (1 - \check{n}_{\ell\uparrow}\check{n}_{\ell\downarrow}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \check{n}_{\ell\sigma} = 1 \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (6c)$$

$$\check{v}_\ell^0 = \check{v}_{\ell\uparrow} + \check{v}_{\ell\downarrow} = (\check{n}_{\ell\uparrow} - \check{n}_{\ell\downarrow})^2 \quad (6d)$$

Por ejemplo:

$$\check{v}_\ell^0 \check{q}_\ell = (\check{n}_{\ell\uparrow} - \check{n}_{\ell\downarrow})^2 = \check{v}_\ell^0 \quad (6e)$$

Con (6)a,d construimos los siguientes proyectores:

$$\check{P}_0 = \prod_{\ell=0}^N \check{v}_\ell^0 = \prod_{\ell=0}^N (\check{n}_{\ell\uparrow} - \check{n}_{\ell\downarrow})^2 \quad (7)a$$

$$\check{P}_1 = \sum_{r=1}^{N/2} \check{p}_1(r) \quad (7)b$$

Acá $\check{p}_1(r)$ proyecta sobre H-London con un sólo par e^-h^+ a distancia relativa r

$$\check{p}_1(1) = \check{v}_1^0 \check{v}_2^0 \dots \check{v}_{\ell-1}^0 [\check{v}_\ell^- \check{v}_{\ell+1}^+ + \check{v}_\ell^+ \check{v}_{\ell+1}^-] \check{v}_{\ell+2}^0 \dots \check{v}_N^0 \quad (7)c$$

$$\check{p}_1(2) = \check{v}_1^0 \check{v}_2^0 \dots \check{v}_{\ell-1}^0 [\check{v}_\ell^- \check{v}_{\ell+2}^+ + \check{v}_{\ell+2}^+ \check{v}_\ell^-] \check{v}_{\ell+1}^0 \check{v}_{\ell+3}^0 \dots \check{v}_N^0 \quad (7)d$$

$$\check{p}_1(3) = \check{v}_1^0 \check{v}_2^0 \dots \check{v}_{\ell-1}^0 [\check{v}_\ell^- \check{v}_{\ell+3}^+ + \check{v}_{\ell+3}^+ \check{v}_\ell^-] \check{v}_{\ell+1}^0 \check{v}_{\ell+2}^0 \check{v}_{\ell+4}^0 \dots \check{v}_N^0 \quad (7)e$$

.

.

.

etc.

Proyectemos (5) sobre el espacio H-London; aplicando sobre (2)b el operador \check{P}_0 por la izquierda, notemos que:

$$[\check{H}_0, \check{S}] \check{P}_0 = \check{T} \check{P}_0 \quad (8)a$$

Como $\check{T} = \sum_j \check{T}_j$ obtenemos a la izquierda de (8)a:

$$\check{T}_j \check{P}_0 = \check{P}_1^{(j)} \check{T}_j \check{P}_0 \quad (8)b$$

Para (8)a obtenemos:

$$\check{T} \check{P}_0 = \sum_{r=1}^{N/2} \check{P}_1^{(r)} \check{T}_r \check{P}_0 = \{\check{H}_0 \check{S} - \check{S} \check{H}_0\} \check{P}_0 \quad (8)c$$

usemos que $\check{P}_1^{(\alpha)} \check{P}_1^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}$, y aplicando $\check{P}_1^{(r)}$ por la derecha obtenemos:

$$\check{P}_1^{(r)} \check{T}_r \check{P}_0 = \check{P}_1^{(r)} \check{H}_0 \check{S} \check{P}_0 - \check{P}_1^{(r)} \check{S} \check{H}_0 \check{P}_0 \quad (8)d$$

por otro lado tenemos (ver (6)e)

$$\check{H}_0 \check{P}_0 = N [v_1 + v_2 + v_3 \dots] \quad (8)e$$

$$\check{H}_0 \check{P}_1^{(r)} = \{N[v_1 + v_2 + v_3 \dots] + I - V_r\} \check{P}_1^{(r)} \quad (8)f$$

usando (8)e y (8)f en (8)d:

$$\check{P}_1^{(r)\check{T}} \check{P}_0 = (I - V_r) \check{P}_1^{(r)\check{S}} \check{P}_0$$

$$\therefore \check{P}_1^{(r)\check{S}} \check{P}_0 = \frac{1}{(I - V_r)} \check{P}_1^{(r)\check{T}} \check{P}_0 \quad (9)a$$

y su hermítico:

$$\check{P}_0 \check{S} \check{P}_1^{(r)} = - \frac{1}{(I - V_r)} \check{P}_0 \check{T} \check{P}_1^{(r)} \quad (9)b$$

volvamos a la relación (5); proyectemos \tilde{H} sobre el subespacio H-London:

$$\check{P}_0 \tilde{H} \check{P}_0 = \check{P}_0 \check{H}_0 \check{P}_0 + \frac{1}{2} \{ \check{P}_0 \check{S} \check{T} \check{P}_0 - \check{P}_0 \check{T} \check{S} \check{P}_0 \} \quad (10)a$$

Por relación (8)b

$$\check{P}_0 \check{S} \check{T} \check{P}_0 = \sum_r \check{P}_0 \check{S} \check{P}_1^{(r)\check{T}} \check{P}_0 \quad (10)b$$

usando (9)b:

$$\check{P}_0 \check{S} \check{T} \check{P}_0 = - \sum_r \frac{1}{(I - V_r)} \check{P}_0 \check{T} \check{P}_1^{(r)\check{T}} \check{P}_0 = - [\check{P}_0 \check{S} \check{T} \check{P}_0]^+ \quad (10)c$$

substituimos (10)c y (8)e en (10)a

$$\check{P}_0 \tilde{H} \check{P}_0 = N[v_1 + v_2 \dots] - \sum_r \frac{t_{rP_0}^2}{(I - V_r)} \tau_r \check{P}_1^{(r)} \tau_r \check{P}_0 \quad (10)d$$

usamos en (10)d $T_j = t_j \tau_j$

Además $\tau_r \check{P}_0 = \check{P}_1 \tau_r \check{P}_0$; es decir (10)d queda finalmente:

$$\check{P}_0 \tilde{H} \check{P}_0 = N [v_1 + v_2 + \dots] - \sum_r \frac{t_r^2}{(1 - v_r)} \check{P}_0 \tau_r \tau_r \check{P}_0 \quad (11)$$

Para que $(\tau_r)^2$ lleve de \check{P}_0 a \check{P}_0 se requiere que el par electrón-hueco generado por el primer τ_r sea compensado por el segundo τ_r

$$\tau_r^2 = \sum_{h, l\sigma\sigma'} [C_{h+r\sigma}^+ C_{h\sigma} + C_{h\sigma}^+ C_{h+r\sigma}] [C_{l+r\sigma'}^+ C_{l\sigma'} + C_{l\sigma'}^+ C_{l+r\sigma'}] \quad (12)$$

basta tomar $h = l$; es decir:

$$P_0 \tau_r^2 P_0 = \sum_{l\sigma\sigma'} \{C_{l+r\sigma}^+ C_{l\sigma} C_{l\sigma'}^+ C_{l+r\sigma'} + C_{l\sigma}^+ C_{l+r\sigma} C_{l+r\sigma'}^+ C_{l\sigma'}\} \quad (13)$$

Conmutemos

$$C_{l\sigma} C_{l\sigma'}^+ = \delta_{\sigma\sigma'} - C_{l\sigma'}^+ C_{l\sigma} \quad (14)a$$

y

$$C_{l+r\sigma} C_{l+r\sigma'}^+ = \delta_{\sigma\sigma'} - C_{l+r\sigma'}^+ C_{l+r\sigma} \quad (14)b$$

Cambiamos $\sigma \leftrightarrow \sigma'$ en (14)b y además

$$\sum_{l\sigma\sigma'} C_{l+r\sigma}^+ C_{l+r\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} = \sum_{l\sigma} \check{n}_{l+r, \sigma} = \sum_l \check{q}_l = N \quad (14)c$$

Por (14)a,b,c tenemos:

$$\check{P}_{0r}^2 \check{P}_0 = 2N - 2 \sum_{\ell\sigma\sigma'} C_{\ell+r\sigma}^+ C_{\ell+r\sigma'} C_{\ell\sigma'}^+ C_{\ell\sigma} \quad (15)a$$

$$\check{P}_{0r}^2 \check{P}_0 = 2N - 2 \sum_{\ell} \check{P}_{\ell, \ell+r}^S \quad (15)b$$

Con $\check{P}_{\ell, \ell+r}^S$ intercambia spines en sitios ℓ y $\ell+r$

$$\check{P}_{\ell, \ell+r}^S \begin{cases} \uparrow_{\ell}, \uparrow_{\ell+r} = \uparrow_{\ell}, \uparrow_{\ell+r} \\ \downarrow_{\ell}, \uparrow_{\ell+r} = \uparrow_{\ell}, \downarrow_{\ell+r} \\ \uparrow_{\ell}, \downarrow_{\ell+r} = \downarrow_{\ell}, \uparrow_{\ell+r} \end{cases}$$

Estudiamos el caso en más detalle:

$$\left. \begin{aligned} |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_i \downarrow_j - \downarrow_i \uparrow_j] \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_i \downarrow_j + \downarrow_i \uparrow_j] \\ |11\rangle &= \uparrow_i \uparrow_j \\ |1-1\rangle &= \downarrow_i \downarrow_j \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \uparrow_i \uparrow_j &= |11\rangle \\ \downarrow_i \downarrow_j &= |1-1\rangle \\ \uparrow_i \downarrow_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle + |00\rangle] \\ \downarrow_i \uparrow_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle - |00\rangle] \end{aligned}$$

Es decir P_{ij}^S intercambia spines en sitios "i" y "j" si:

$$P_{ij}^S \left\{ \begin{array}{l} 1; S_{\text{Total}} = 1 \\ -1; S_{\text{Total}} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \check{P}_{ij}^S = \alpha (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 + \beta \quad (16)a$$

con

$$\begin{aligned} \alpha \cdot 2 + \beta &= 1 \\ \alpha \cdot 0 + \beta &= -1 \end{aligned} \Rightarrow P_{ij}^S = (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 - 1 \quad (16)b$$

$$P_{ij}^S = (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 - 1 = 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{1}{2} \quad (17)$$

reemplazando (17) en (15)b, y (15)b en (11) obtenemos finalmente:

$$\check{P}_0 \tilde{H} \check{P}_0 = N [v_1 + v_2 + \dots] - \sum_r \frac{2t_r^2}{(I - V_r)} [N - \sum_{\ell} \{2\vec{S}_{\ell+r} \cdot \vec{S}_{\ell} + \frac{1}{2}\}]$$

$$\check{P}_0 \tilde{H} \check{P}_0 = N [v_1 + v_2 + \dots - \frac{1}{4} \sum_r J_r] + \sum_{r\ell} J_r \vec{S}_{\ell+r} \cdot \vec{S}_{\ell} \quad (18)$$

Con

$$J_r = \frac{4t_r^2}{(I - V_r)}$$

APENDICE II

Solución del Dímero (A-C)

Partimos del hamiltoniano:

$$\check{H}_T = V_1 \check{N}_e^{AC} \check{N}_e^{BD} + \check{H}_{AC} + \check{H}_{BD}; \quad \check{N}_e^{AC} = \check{q}_A + \check{q}_C \quad (\text{II-1})$$

$$\text{con } \check{H}_{AC} = I[\check{n}_{A\uparrow} \check{n}_{A\downarrow} + \check{n}_{C\uparrow} \check{n}_{C\downarrow}] + t_2 \sum_{\sigma} [A_{\sigma}^{\dagger} C_{\sigma} + C_{\sigma}^{\dagger} A_{\sigma}] \quad (\text{II-2})$$

Tenemos los estados posibles para \check{H}_{AC}

Ne	S	$\Gamma\{g_u\}$	E_{AC}	Deg	$\langle \check{n}_{A\uparrow} \check{n}_{A\downarrow} \rangle$	$\langle \check{q}_A \check{q}_C \rangle$	$\langle A_{\uparrow}^{\dagger} C_{\uparrow} \rangle$	$\langle \check{S}_A^z \cdot \check{S}_C^z \rangle$
0	0	g	0	1	0	0	0	0
4	0	g	2I	1	1	4	0	0
1	1/2	g	t_2	2	0	0	1/4	0
		u	$-t_2$	2			-1/4	
3	1/2	g	$-t_2 + I$	2	1/2	2	-1/4	0
		u	$t_2 + I$	2			1/4	
2	1	u	0	3	0	1	0	1/4
	0	u	I	1	1/2	0	0	0
	0	g	$\frac{1}{2} [I + \sqrt{I^2 + 16t_2^2}]$	1	$\frac{1}{4} [1 + \frac{1}{\Omega}]$	$\frac{1}{2} [1 - \frac{I}{\Omega}]$	$\frac{2t_2}{\Omega}$	$-\frac{3}{8} [1 - \frac{I}{\Omega}]$
		g	$\frac{1}{2} [I + \sqrt{I^2 + 16t_2^2}]$	1	$\frac{1}{4} [1 - \frac{I}{\Omega}]$	$\frac{1}{2} [1 + \frac{I}{\Omega}]$	$\frac{-2t_2}{\Omega}$	$-\frac{3}{8} [1 + \frac{I}{\Omega}]$

$$\text{Acá } \Omega = \sqrt{I^2 + 16t_2^2}$$

(II-3)

REFERENCIAS

- ADLER, D.; Rev. Mod. Phys, 40, 714, (1968).
- CABID, D. y CALLEN, E.; Phys. Rev. B-12, 5249, (1975).
- CALLAWAY, J. CHEN, D. y TANG, R.; Phys. Rev. B-35, 3705, (1987).
- CHEN, S. y CHEN, Y.; Phys. Rev. B-18, 3465, (1978).
- FALICOV, L. y VICTORA, R.; Phys. Rev. B-30, 1695, (1984).
- GOTTLIEB, D. y MELO, F.; Aceptado. Nuovo Cimento, (1988).
- GUTZWILLER, M.C.; Phys. Rev. 137, 1726, (1965).
- HIRSCH, J. SCALAPINO, D.J.; Phys. Rev. B-27, 7169, (1983).
- HUBBARD, J.; Proc. R. Soc. London Ser. A. 276, 238, (1963).
- HUBBARD, J.; Proc. R. Soc. London Ser. A. 281, 401, (1964).
- HUBBARD, J.; Phys. Rev. B-17, 494, (1979).
- LANDAU y LIFSHITZ; Mecánica Cuántica Vol. 3, 150, (1963).

- LIN, H.Q. y HIRSCH, J.E.; Phys. Rev. B-35, 3359, (1987).
- LIEB, E. y WU, F.; Phys. Rev. Letts, 20, 1445, (1968).
- MARSCH, E. y STEEB, N.; J. of Phys. C. 7, # 3, 401, (1977).
- MUZUMDAR, S. y CAMPBELL, D.K.; Phys. Rev. Letts. 55, 2067, (1985).
- ROTH, L.; Phys. Rev. B 184, 451, (1969).
- ROESSLER, J., FERNANDEZ, B. y KIWI, M.; Phys. Rev. B-24, 5299, (1981).
- ROESSLER, J., FERRER, R. y GLASS, B.; Phys. Stat. Sol. (b) 93, 53, (1979).
- SHIBA, H, y PINCUS, P.A.; Phys. Rev. B-5, 1966, (1972).
- SPALEK, J., OLES, A. y CHAO, K.; Phys. Stat. Sol. (b) 108, 329, (1981).
- SUZUKI, M. Y MURAKANI, T.; Phys. Rev. Letts. 59, 1913, (1985).
- TANG, S. y HIRSCH, J.; Phys. Rev. B-37, 9546, (1988).
- TAKIMOTO, J. y TOYOZAWA, Y.; J. Phys. Soc. Japan 52, 4331, (1983).