

MAG-F
E138
c-1

ESTUDIO DE UN MODELO DE SPIN-PEIERLS
CON VIBRACIONES CUANTIZADAS

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

FACULTAD DE CIENCIAS

por

MILTON ELGUETA FERRADA

enero, 1992

Patrocinante: Prof. Jaime Rössler B.



Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGISTER

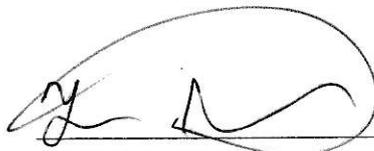
Se informa a la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias que
la Tesis de Magister presentada por el Candidato

MILTON SALVADOR ELGUETA FERRADA

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

Patrocinante de Tesis:

Prof. Jaime Rössler B.

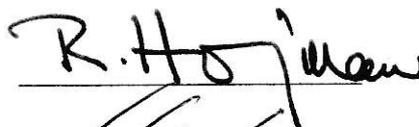


Comisión Informante de Tesis:

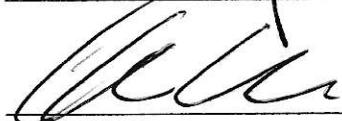
Dr. David Gottlieb B.



Dr. Roberto Hojman G.



Dr. Luis Moraga J.



A mi madre



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor, profesor Jaime Rössler, por haberme propuesto este tema y por su ayuda y valiosa enseñanza.

Agradezco también a todas las personas que me brindaron su colaboración durante el desarrollo de este trabajo, y muy especialmente, a Carlos Esparza y Rene Elgueta.



ÍNDICE

RESUMEN

Capítulo I	INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II	CÁLCULOS ADIABÁTICOS PARA LA DISTORSIÓN DE PEIERLS EN ANILLOS DE CUATRO ÁTOMOS	11
2-1	El Hamiltoniano	12
2-2	Espectro del Hamiltoniano de Spin	14
2-3	Distorsión de Peierls	19
2-4	Conclusiones Capítulo II	26
	Figuras y Tablas de Capítulo II	29
Capítulo III	MODELO DE HEISENBERG- -PEIERLS CON VIBRACIONES CUANTIZADAS	33
3-1	Formulación Cuántica del Modelo	34
3-2	La Aproximación de Born-Oppenheimer	36
3-3	El Problema Cuántico de Autovalores de Energía	38
Capítulo IV	RESULTADOS Y CONCLUSIONES	47
	Figuras y Tablas de Capítulo IV	55
Capítulo V	APÉNDICE	64
5-1	Operador de Permutación de Majorana	64
5-2	Matrices de las Relaciones de Recurrencia	66
5-3	Efecto de una Rotación C_4 sobre la Coordenada Fonónica X	68
	REFERENCIAS	70



RESUMEN

Se analiza la solución exacta del modelo de Peierls-Hubbard en un anillo de cuatro sitios. Se considera acoplamiento spin-spin hasta segundos vecinos. Dado que las fluctuaciones cuánticas tienden a inhibir la distorsión de Peierls en sistemas de baja dimensionalidad, las variables de posición de los núcleos atómicos se tratan en forma clásica, de modo de dar cuenta adecuadamente de estas fluctuaciones. Se evalúa el espectro de energías del Hamiltoniano del sistema, así como las autofunciones asociadas. Se pone especial énfasis en el estudio del *tiempo de fluctuación* de la distorsión de Peierls; esto es, el tiempo en que el cristal pasa de una dimerización del tipo $[l-1, 2l]$ a otra del tipo $[2l, 2l+1]$; acá l es un sitio de nuestro anillo. Se estudia brevemente el problema de la frustración del estado antiferromagnético, fenómeno que (en este caso) ocurre cuando se igualan los acoplamientos spin-spin a primeros y segundos vecinos.

Por otro lado, también se efectúan cálculos en la aproximación de Born-Oppenheimer, de modo de analizar el error que ella involucra. Se concluye que, en general, dicha aproximación lleva a resultados sorprendentemente precisos; ella sólo falla si se acercan los niveles de energía asociados con distintos potenciales adiabáticos. Sin embargo, la aproximación de Born-Oppenheimer sobreestima ligeramente los efectos de las fluctuaciones cuánticas, prediciendo para los dímeros vidas medias algo menores que las obtenidas con el cálculo cuántico exacto. Lo último es un resultado notable, pues dicha aproximación tiene un carácter *semiclásico*.



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Nos proponemos estudiar el modelo de Heisenberg en una red deformable. Lo último significa que la posición de los spines - la posición de los iones que sustentan los spines - son también grados de libertad del sistema. Tal modelo se conoce como "Peierls-Heisenberg"; él predice que la red debe deformarse bajo cierta temperatura crítica; la onda de distorsión así generada posee período 2, y se le denomina "distorsión de Spin-Peierls". Esta notable predicción ha sido confirmada en sistemas reales, tales como el $(2,5 - DCl - DCNQI)_2N(CH_3)_4$, ver ref. [1], y el $(TETRAMETIL - TETRATIOFULVALENO)_2-PF_6$, ver ref. [2].

En el presente trabajo analizaremos cuánticamente tanto los grados de libertad posicionales como spinoriales.

Un tratamiento de este tipo es relevante dado que las fluctuaciones cuánticas son importantes en sistemas unidimensionales [3,4]. En particular, en el caso

del Hamiltoniano de Hubbard unidimensional para electrones sin-spin [5,6], estas fluctuaciones tienen una magnitud apreciable. Esta acotación se conecta con nuestro problema de interés, pues el modelo recién mencionado (electrones sin spin con interacción Coulombiana a primeros vecinos) es equivalente al Hamiltoniano de Heisenberg vía una transformación de Wigner-Jordan [7]; lo anterior vale, al menos, en dimensión 1 [8]. De este modo, es especialmente importante estudiar el efecto de vibraciones cuantizadas en el modelo de Peierls-Heisenberg.

El problema de Spin-Peierls ha sido estudiado con spines y desplazamientos clásicos [10] y con spines cuantizados y desplazamientos clásicos [11,12] (la referencia [12] trae además una revisión experimental sobre sistemas reales en los que existen distorsiones del tipo Spin-Peierls).

El problema asociado de Peierls-Hubbard también ha sido extensamente estudiado trabajando con desplazamientos clásicos, a través de soluciones aproximadas. En particular, se ha usado la aproximación de Hartree-Fock [13,14], así como soluciones con el método de Lanczos [11] para sistema de tamaño moderado (típicamente 20 átomos).

El siguiente paso, consistente en cuantizar las vibraciones de la red del modelo de Peierls-Hubbard, ha recibido menos atención en la literatura. En tal sentido, recordamos los trabajos de Hirsch [5,6,15], basados en el método de Montecarlo cuántico. Si bien dicho método permitiría obtener soluciones exactas al disponerse de recursos de cálculo numérico ilimitados, en la práctica ello no ocurre

así; en particular, es necesario trabajar con temperaturas sensiblemente mayores que $0^\circ K$, y con un número moderado de sitios de la red (por ejemplo en [6] se usan 24 sitios).

Por otro lado, consignamos algunas soluciones cuánticas exactas (tanto en la parte de red como electrónica) para cúmulos finitos; el caso de dos sitios ha sido tratado por Schmidt & Schreiber [16], y por Proetto & Falicov [17]). Sólo recientemente se han considerado cúmulos de mayor tamaño [18], (6 sitios).

Amplíemos un concepto antes mencionado. Los modelos de Hubbard generalizado y Heisenberg son equivalentes en dos contextos distintos:

(a) Consideremos el modelo de Hubbard unidimensional con electrones sin spin, los que se transfieren entre sitios primeros vecinos; siendo t la energía de transferencia asociada. Supongamos que la repulsión Coulombiana también tiene un alcance sólo a primeros vecinos, denotándose por V su magnitud. Sea N el número de sitios, y N_e el número de electrones; entonces el modelo recién descrito es equivalente a un sistema de N spines $\frac{1}{2}$ regido por el modelo de Heisenberg anisotrópico, con parámetros de intercambio "longitudinal" $J_z = G$, y "transversal" $J_x = J_y = 2t$; ahora N_e el número de spines \uparrow_z . Esta equivalencia se demuestra a través de una transformación de Wigner-Jordan [7] en el presente caso unidimensional. Existen también intentos de extender esta equivalencia a topologías más complejas [8].

(b) Consideremos ahora un modelo de Hubbard con N electrones de spin $\frac{1}{2}$; supongamos además que N coincide con el número de sitios de la red. Supon-

dremos una repulsión Coulombiana U , la que se ejerce sólo entre electrones ubicados en una misma celda (tales electrones necesariamente poseen spin opuesto). Llamando nuevamente t a la energía de transferencia electrónica entre primeros vecinos, se puede concluir [19] que, en el límite $U \rightarrow \infty$, dicho sistema es equivalente al modelo de Heisenberg isotrópico, siendo ahora $J = 2t^2/U$ la energía de intercambio, el valor de cada spin individual persiste siendo $\frac{1}{2}$.

De este modo, los diversos trabajos sobre modelos de Peierls-Hubbard guardan estrecha relación con el presente problema. Revisemos, en este contexto, algunos antecedentes bibliográficos adicionales sobre tal modelo; los que básicamente corresponden a tratamientos aproximados. Por ejemplo, en referencia [20] se trabaja desacoplando las funciones de Green pertinentes, obteniéndose una expresión para el vector de onda de la distorsión de Peierls.

En referencia [3], Lee, Rice y Anderson estudian, mediante un método de integración funcional, el efecto de las fluctuaciones cuánticas en una cadena Peierls convencional (electrones no interactuantes), concluyendo que la longitud de correlación de la distorsión diverge exponencialmente con el inverso de la temperatura si $T < \frac{1}{4}T_C$, ($T_C \equiv$ Temperatura de transición clásica). Hacemos notar que, aunque dicho estudio excluye explícitamente el caso de banda semillena, sus conclusiones son relevantes para motivar el presente estudio, pues allí se muestra que la descripción adiabática de la distorsión de Peierls es inadecuada.

En el trabajo de Gagliano et al [11], se estudia un sistema de electrones sin spin, con repulsión a primeros vecinos y acoplamiento electrón-red intersitio. Se

obtiene el estado fundamental del sistema aplicando el método de Lanczos. Se consideran anillos de hasta 24 sitios. Se encuentran dos tipos de estados del sistema: "ondas de carga" y "ondas de enlace", subdividiéndose el espacio de parámetros en dos regiones, según el tipo de estado que sea estable. Adicionalmente, en la frontera entre ambas regiones existe una pequeña franja en la cual coexisten ondas de carga y enlace. Este último resultado es concordante con un estudio más reciente [14], donde se trabaja un sistema infinito con dos tipos de fonones e interacción coulombiana hasta segundos vecinos

Para cerrar esta discusión bibliográfica, haremos un breve resumen de las conclusiones obtenidas en los (hasta ahora poco numerosos) trabajos donde se cuantizan tanto las variables electrónicas como vibracionales [16,17,18]. Para clarificar la nomenclatura, llamaremos "solución adiabática" a aquella donde los desplazamientos de la red se trabajan clásicamente en todo momento; esta solución es válida para el caso en que la frecuencia fonónica es muy baja, o equivalentemente la masa iónica muy alta, lo que legitima el carácter clásico de los desplazamientos. Por otro lado, llamaremos "solución de Born-Oppenheimer" a aquella solución que inicialmente trabaja clásicamente los desplazamientos de la red, pero luego restituye el status cuántico de los desplazamientos, usando para ellos como energía potencial el llamado "potencial adiabático", $V_{ad}(X)$. Este último se obtiene al sumar la energía cuántica, electrónica o spinorial, $E_v(X)$, que depende paramétricamente de los desplazamientos de la red, X , y la energía

“elástica” (o energía potencial de la red, asociada a orbitales internos ¹). Hasta la fecha sólo [18] ha trabajado la aproximación de Born-Oppenheimer en este tipo de sistemas. Cabe destacar que la aproximación adiabática no puede entregar el espectro fonónico modificado del sistema; en cambio tal tarea se consigue con la aproximación de Born-Oppenheimer.

En refs. [16,17], trabajando con $N = 2$, y acoplamiento electrón-fonón intra-celda, se concluye que las soluciones cuántica y adiabática coinciden en los casos de alta y baja frecuencia, siempre que se consideren los niveles de menor energía. La aproximación adiabática sólo es cuestionable en un estrecho intervalo de parámetros asociados con la frontera entre los regímenes distorsionado y no distorsionado.

¹Se suele dividir, de un modo un poco arbitrario, los orbitales electrónicos en dos categorías: (a) los orbitales “externos”, que aparecen explícitamente en el Hamiltoniano como “grados de libertad” del sistema. (b) Los orbitales “internos”, de más baja energía que los primeros, y cuyo rol es proporcionar el “esqueleto” o “backbone” de la estructura. Estos últimos proporcionan el tensor elástico de la red *desnuda*. A modo de ejemplo, en el poli-acetileno, los electrones “ σ ” se asocian con el “backbone” de la estructura, mientras que los orbitales tipo “ π ” de este compuesto se suelen trabajar como “grados de libertad”, apareciendo explícitamente en el Hamiltoniano modelo [21]. Cabe destacar que, dentro del potencial adiabático, los electrones “externos” aparecen *vistiendo* la energía elástica; esto último a través de la contribución $E_v(X)$.

Por otro lado, estos trabajos muestran la existencia de tres regímenes para el potencial adiabático $V_{ad}(X)$: en un caso aparece un único mínimo en torno a $X = 0$, creciendo monotónicamente $V_{ad}(X)$ con $|X|$; allí es estable la solución sin distorsión de Peierls. En el segundo caso $V_{ad}(X)$ muestra dos mínimos en $X = \pm X_M$, mientras que $X = 0$ es un máximo, existiendo distorsión de Peierls si la frecuencia fonónica es suficientemente baja. En el tercer caso aparecen *tres mínimos* de $V_{ad}(X)$, uno de ellos en $X = 0$, y otros dos en $X = \pm X_M$. Este último caso posee *transiciones de fase de primer orden* entre los estados con y sin distorsión de Peierls.

En ref. [18] se estudia un sistema de electrones sin spin. Se postula que, tanto la repulsión Coulombiana como la transferencia electrónica, ocurren sólo entre primeros vecinos. Se considera un acoplamiento electrón-fonón intercelda, reteniéndose sólo el fonón con vector de onda $k = \pi$. Se trabaja con un cúmulo de $N = 6$ celdas y $N_e = 3$ electrones. El espacio de parámetros se barre cuidadosamente, analizándose detenidamente el espectro de energías del sistema. Se usa tanto la solución exacta (es decir, donde las variables electrónicas y fonónicas se trabajan exclusivamente en forma cuántica), como la aproximación de Born-Oppenheimer. Se concluye:

-El potencial adiabático sólo puede adoptar dos formas posibles, presentando un mínimo central (caso no distorsionado), o bien un máximo en $X = 0$ y dos mínimos laterales simétricos; en este segundo caso existe distorsión de Peierls

si la frecuencia fonónica no es demasiado alta. De hecho, basta que la frecuencia fonónica, ω , sea comparable con el alto de la barrera central del potencial adiabático, V_M , para que el sistema sufra una distorsión de Peierls. El paso entre los regímenes distorsionado y no-distorsionado ocurre vía una transición de segundo orden, *estando excluidas transiciones de primer orden*. Esto último contrasta con los resultados de refs. [16,17]; tal discordancia puede ser producto de las diferencias en las hipótesis empleadas en estos trabajos.

-Por otro lado, en ref. [18] se concluye que la distorsión de Peierls no es estática; de hecho, las dos posibles "ondas de enlace" (BW) del sistema, $\Phi_1 = [1, 2] - [3, 4] - [5, 6] \dots$ y $\Phi_2 = [N, 1] - [2, 3] - [4, 5] \dots$, no son configuraciones estáticas, sino que se intercambian entre ellas en un tiempo T del orden de $T \sim \exp[V_M/\omega] / \omega$.

-Una pequeña repulsión Coulombiana tiende a reforzar la distorsión de Peierls, pero un ulterior incremento de la misma tiende a inhibir tal distorsión. El máximo valor del parámetro de distorsión se alcanza justamente para el caso en que la transformación de Wigner-Jordan [7,8] mapea el modelo en estudio en el Hamiltoniano *isotrópico de Heisenberg*. Este resultado concuerda con conclusiones de Gagliano et al [11].

-El cálculo cuántico exacto muestra una notable coincidencia con el análisis hecho con la aproximación de Born-Oppenheimer. Sólo aparecen discrepancias serias entre ambos métodos de cálculo para niveles de energía muy excitados, o bien para frecuencias muy altas; más en rigor, las discrepancias se dan cuando

los niveles provenientes de los distintos potenciales adiabáticos tienden a coincidir. Adicionalmente, se obtiene que el tiempo de intercambio entre las dos posibles BW, T , resulta más grande al trabajar con la solución exacta, en comparación al valor obtenido con la aproximación de Born–Oppenheimer. Este resultado es extraño, pues parecería que el trabajo aproximado, dada su naturaleza semiclásica, debería inhibir un efecto netamente cuántico, como es el caso del “tunneling” entre las dos posibles BW.

En el presente trabajo analizaremos el modelo de Peierls–Heisenberg usando un anillo de cuatro celdas, cada celda sustentando un spin $1/2$. Basados en la equivalencia entre los modelos de Heisenberg y Hubbard antes aludida, y en el hecho que este último modelo es inestable ante distorsiones con vector de red $2k_F$ y $4k_F$, hemos prejuizado la posible existencia de una distorsión de Peierls de vector de onda $k = \pi$ (es decir, de período 2), y en consecuencia hemos retenido sólo el modo de vibración asociado a tal vector de red.

Consideraremos tanto la solución adiabática, como el análisis semiclásico de Born–Oppenheimer [9], para finalmente entregar una solución exacta, donde las variables vibracionales y de spin se trabajan en todo momento usando el formalismo cuántico.

En el Capítulo II se plantea el modelo a estudiar. Primero se analiza el modelo de Heisenberg para la red no deformada, introduciéndose luego el efecto de la perturbación ocasionada por la presencia de desplazamientos estáticos de los iones que sustentan el momento magnético; esto último modifica la constante

de acoplamiento magnético entre dos sitios dados, aumentando o disminuyendo su valor según se acerquen o alejen los respectivos iones. Luego se hace un estudio adiabático de nuestro modelo, lo que permite formarse desde un comienzo una imagen global del comportamiento del sistema. Se determina en qué intervalo de parámetros son posibles deformaciones de Peierls, estableciéndose también el intervalo de validez física del modelo. En particular, para cada valor de la deformación de la red se obtiene el espectro de autovalores del Hamiltoniano de spin. Adicionalmente, en dicho capítulo se efectúa un estudio del grupo de simetrías del Hamiltoniano, descomponiéndose el espacio de Hilbert en subespacios de representación irreducible de dicho grupo. Como es bien sabido, tales subespacios son invariantes ante la acción del Hamiltoniano.

En el Capítulo III se muestran los métodos para obtener las soluciones adiabática y cuántica, discutiéndose algunos problemas de índole numérica.

Por último, en el Capítulo IV se muestran los resultados del cálculo numérico, efectuándose una discusión de los mismos, y comparándose con los antecedentes bibliográficos. Dicho capítulo se cierra con un pequeño resumen de las conclusiones más importantes del trabajo.

Capítulo 2

CÁLCULOS ADIABÁTICOS PARA LA DISTORSIÓN DE PEIERLS EN ANILLOS DE 4 ÁTOMOS

En este capítulo se presenta el modelo adiabático de la cadena lineal con condiciones de borde periódicas, proveyéndose una solución analítica para temperatura nula con acoplamiento antiferromagnético a primeros vecinos. Las técnicas utilizadas corresponden a la solución exacta de sistemas finitos mediante Teoría de Grupos [22]. Se obtienen las autoenergías exactas para el problema de un anillo de Heisenberg con 4 sitios de spin $\frac{1}{2}$ y acoplamiento spin - red.

2.1 El Hamiltoniano

Nuestro modelo adiabático consiste en una distorsión "congelada" de la cadena lineal en forma periódica: se desplazan en $-u/2$ los átomos en sitios pares y en $u/2$ los átomos en sitios impares, manteniéndolos inmóviles en esta nueva posición. Tales desplazamientos congelados representan una onda de distorsión de período 2. Esta elección de período está motivada por la equivalencia entre los modelos de Heisenberg y Hubbard con banda semillena [19] y en el conocimiento de que este último posee inestabilidad de Peierls para vectores de onda $q = 2k_F$ y $q = 4k_F$ [23].

Para describir la interacción entre spines, se usará el Hamiltoniano de Heisenberg [24] con correcciones a las integrales de intercambio a primeros vecinos debido a los desplazamientos iónicos. Introduciendo la onda de distorsión, el Hamiltoniano de Heisenberg-Peierls, toma la forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & (2J_1 + 2gu)(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4) + (2J_1 - 2gu)(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1) \\ & + 2J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4) + \frac{K}{2} u^2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

Acá se están usando condiciones de borde periódicas para el anillo de 4 sitios, y se están reteniendo las integrales de intercambio hasta segundos vecinos.

Reescribimos esquemáticamente el Hamiltoniano en la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(u) + \frac{K}{2} u^2 \quad (2.2)$$

donde

$$\hat{H}_0 = (J_2 - J_1)[(\vec{S}_1 + \vec{S}_3)^2 + (\vec{S}_2 + \vec{S}_4)^2 - 3] + J_1(\vec{S}^2 - 3) \quad (2.3)$$

$$\hat{V}(u) = 2gu[\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 - \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 - \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1] \quad (2.4)$$

En la expresión anterior se ha usado el spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4$.

Los parámetros J_1, J_2 representan las interacciones de intercambio entre spines a primeros y segundos vecinos; g es la relación entre la variación de la integral de intercambio para spines primeros vecinos y la variación de distancia asociada. \hat{H}_0 es el hamiltoniano de Heisenberg del sistema no distorsionado, \hat{V} es la perturbación asociada al acoplamiento spin - onda de distorsión, el término $\frac{K}{2}u^2$ da cuenta de la energía potencial elástica de la red.

La figura 2.1, ubicada al final de este capítulo, muestra el sistema estudiado, apreciándose el efecto de dimerización provocado por la onda de distorsión. La topología de la red unidimensional está representada en la figura 2.2, determinándose que el grupo de simetría geométrica del hamiltoniano \hat{H}_0 es C_{4v} . Junto con la simetría espacial, el hamiltoniano (2.1) posee simetría ante una rotación *simultánea* de todos los spines, es decir:

$$\hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H} \quad \text{con} \quad \hat{U} = e^{-i\vec{\phi} \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4)},$$

de manera tal que el grupo de simetría de \hat{H}_0 es $C_{4v} \otimes SU_2$; C_{4v} es la simetría espacial del cuadrado y SU_2 describe la simetría de rotaciones rígidas de spin. En la figura 2.3, usando notación de Tinkham [?], están indicadas algunas operaciones de simetría del grupo de simetría C_{4v} . En tabla que se adjunta a la figura 2.3, se muestran las Representaciones Irreducibles ($R I_S$) de C_{4v} en esta notación.

Por otro lado las RI_S del grupo SU_2 (de rotaciones rígidas y continuas de los 4 spines) corresponden a los subespacios de dimensión $2S + 1$ en los cuales el spin total del sistema, S , está fijo.

2.2 Espectro del hamiltoniano de spin

El estudio del sistema no perturbado tiene la ventaja de entregar una descomposición espectral que permite verificar la solución exacta en el caso límite $g \rightarrow 0$, además de facilitar una explicación detallada del mismo.

Teniendo presente que el sistema de spines se encuentra a temperatura nula, trabajaremos en el subespacio de Hilbert del estado fundamental; imponiendo $J_1 > 0$ para satisfacer la condición de acoplamiento antiferromagnético a primeros vecinos (J_2 es arbitrario).

Para la diagonalización de \hat{H}_0 es conveniente definir los operadores de spin:

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$$

$$\vec{S}'' = \vec{S}_2 + \vec{S}_4$$

Este artificio algebraico, que se interpreta como la transformación del problema original de cuatro sitios en otro de dos spines, nos facilita una versión simplificada de (2.3):

$$\hat{H}_0 = (J_2 - J_1) [(\vec{S}')^2 + (\vec{S}'')^2 - 3] + J_1(\vec{S}^2 - 3) \quad (2.5)$$

$$\vec{S} = \vec{S}' + \vec{S}''$$

Con esta expresión, \hat{H}_0 es diagonalizable en la base de autoestados de $(\vec{S}')^2$, $(\vec{S}'')^2$, $(\vec{S})^2$ y \vec{S}_Z . Una bella interpretación física de este procedimiento es ésta; dividiendo la red original en dos sub-redes interpenetradas (artificio usual de la teoría del antiferromagnetismo), entonces S' y S'' representan el spin total de

ambas sub-redes. En este contexto, S representa el valor del spin total obtenido al acoplar los spines de las dos sub-redes. Los autovalores de \hat{H}_0 se calculan al reemplazar en (2.5) los distintos autovalores $s(s+1)$ de los spines acoplados S' , S'' y del spin total S . Para tal efecto acoplamos primero los spines atómicos S_1 y S_3 (de valor $\frac{1}{2}$), obteniendo para S' los valores posibles 0 y 1; otro tanto hacemos con S_2 y S_4 . Una vez fijos los valores de S' y S'' , los acoplamos al spin total S , que toma valores entre $|S' - S''|$ y $S' + S''$. Procediendo según este esquema, obtenemos las autoenergías mostradas en tabla 2.1; allí se adjuntan las RI, del grupo $C_{4v} \otimes SU_2$ asociadas con cada nivel.

S'	S''	S	RI	Degeneración	Energía
0	0	0	A_1	1	$-3J_2$
0	1	1	E	$3 \times 2 = 6$	$-J_2$
1	0	1	E	$3 \times 2 = 6$	$-J_2$
1	1	0	B_1	1	$J_2 - 4J_1$
		1	A_2	3	$J_2 - 2J_1$
		2	B_1	5	$J_2 + 2J_1$

Tabla 2.1 : Cuadro de autoenergías del sistema de spines no perturbado. Para determinar las simetrías asociadas se usó el hecho que $\{C_4, \sigma_v\}$ generan C_{4v} , tal como se se explica al pie de la tabla 2.2.

Estado	Autofunción
$ A_1, S = 0\rangle$	$-\frac{1}{2}(\uparrow_1\downarrow_3 - \downarrow_1\uparrow_3)(\uparrow_2\downarrow_4 - \downarrow_2\uparrow_4)$ $= \frac{1}{2}(\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow)_{1234}$
$ E, S = M_S = 1\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_1\downarrow_3 - \downarrow_1\uparrow_3)\uparrow_2\uparrow_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow)_{1234}$
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_2\downarrow_4 - \downarrow_2\uparrow_4)\uparrow_1\uparrow_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow - \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)_{1234}$
$ B_1, S = 0\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}[\uparrow_1\uparrow_3\downarrow_2\downarrow_4 + \downarrow_1\downarrow_3\uparrow_2\uparrow_4 - \frac{1}{2}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)_{13}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)_{24}]$ $= \frac{1}{\sqrt{12}}[2(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow) - \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow]_{1234}$
$ A_2, S = M_S = 1\rangle$	$-\frac{1}{2}[\uparrow_1\uparrow_3(\uparrow_2\downarrow_4 + \downarrow_2\uparrow_4) - (\uparrow_1\downarrow_3 + \downarrow_1\uparrow_3)\uparrow_2\uparrow_4]$ $= \frac{1}{2}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow - \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow)_{1234}$
$ B_1, S = M_S = 2\rangle$	$\uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3\uparrow_4$

Tabla 2.2 : Cuadro de autofunciones de la cadena lineal no perturbada.

En la tabla 2.2 mostramos las autofunciones asociadas a los distintos niveles de energía; allí se ha elegido la componente Z del spin total, M_S , en forma maximal, esto es, $M_S = S$.

En la construcción de la tabla 2.2, se determinó la simetría de los autoestados haciendo uso de los generadores $\{C_4, \sigma_v\}$ de C_{4v} . Tales generadores actúan sobre los operadores $A(M_1)B(M_2)C(M_3)D(M_4)$ de la siguiente manera (ver figura 2.3):

$$\sigma_{vx}[A(M_1)B(M_2)C(M_3)D(M_4)|0\rangle] = D(M_1)C(M_2)B(M_3)A(M_4)|0\rangle \equiv |M_4M_3M_2M_1\rangle$$

$$C_4 [A(M_1)B(M_2)C(M_3)D(M_4)|0\rangle] = B(M_1)C(M_2)D(M_3)A(M_4)|0\rangle \equiv -|M_4M_3M_2M_1\rangle$$

Acá $A(M)$ representa un operador de creación de un fermión de spin $\frac{1}{2}$ en el sitio A, con $S_z = M = \pm\frac{1}{2}$; representando B,C y D operadores equivalentes para los otros sitios. Además hemos introducido la nomenclatura

$$A(M_1)B(M_2)C(M_3)D(M_4)|0\rangle \equiv |M_1M_2M_3M_4\rangle$$

Recordemos, por ejemplo [25], que las RI, A_1 y A_2 llevan a $C_4 = 1$, mientras que B_1 y B_2 llevan a $C_4 = -1$. A su vez $\sigma_v = 1$ para A_1 y B_1 ; $\sigma_v = -1$ para A_2 y B_2 .

Un breve análisis de las autoenergías en la tabla 2.1 determina que los estados de menor energía son:

$$\begin{aligned} |B_1, S = 0\rangle & \text{ estable si } J_1 > J_2 \\ |A_1, S = 0\rangle & \text{ estable si } J_1 < J_2 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Al subespacio de dimensión 2 generado por estos estados se le asocia un bloque matricial de 2x2, el que se obtiene escribiendo las respectivas autoenergías en la diagonal del bloque:

$$\hat{H}_0 [A_1 \oplus B_1] = \begin{bmatrix} -3J_2 & 0 \\ 0 & J_2 - 4J_1 \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

Este operador matricial se ha construido usando la base ordenada

$$\{|A_1, S = 0\rangle, |B_1, S = 0\rangle\}.$$

Es ilustrativo conocer la estructura del espacio de Hilbert asociado, para ello debemos tomar en cuenta que al existir dos estados posibles por cada sitio de la red (\uparrow y \downarrow para $S_Z = \frac{1}{2}$ y $S_Z = -\frac{1}{2}$ respectivamente), el número total de estados es $2^4 = 16$, los cuales se distribuyen en subespacios con S^2 constante según:

$$(\mathcal{H}_{S_i=\frac{1}{2}})^4 = 2\mathcal{H}_{S=0} \oplus 3\mathcal{H}_{S=1} \oplus \mathcal{H}_{S=2}$$

El primer sumando representa un bloque matricial de 2x2, el segundo tres bloques de 3x3 y el tercero cinco bloques de 1x1. Estos bloques corresponden a la separación del espacio de Hilbert, de dimensión 16, en subespacios invariantes de RI del grupo SU_2 . Utilizando los resultados de la tabla 2.1, descomponemos estos subespacios en términos de $R.I_S$ de C_{4v} :

$$\mathcal{H}(S=2) = B_1; \quad \mathcal{H}(S=1) = A_2 \oplus E; \quad \text{y} \quad \mathcal{H}(S=0) = A_1 \oplus B_1$$

S es el spin total del estado considerado.

La descomposición del espacio de Hilbert en subespacios invariantes, disminuye significativamente el trabajo que se debe realizar para determinar las autoenergías del sistema. La matriz del hamiltoniano, de 16 x 16, se separa en bloques de tamaño 1 x 1. Al introducir el acoplamiento spin-red, surge un bloque de 2 x 2 debido a que se mezclarán las $R.I_S$. $A_1 S=0$ y $B_1 S=0$.

Cabe destacar que el estado $|B_1, S=0\rangle$, asociado al estado base en el caso $J_1 > J_2$ (situación más plausible físicamente), corresponde a una versión cuántica del "estado de Neel". En efecto, los spines segundos vecinos están

acoplados ferromagnéticamente, $S' = 1 = S''$, de modo que las sub-redes $\{1,3\}$ y $\{2,4\}$ son ferromagnéticas. Pero estos dos ferromagnetos se acoplan mutuamente en forma antiferromagnética a spin cero.

2.3 Distorsión de Peierls

La distorsión de Peierls es un tipo de inestabilidad estructural que altera la periodicidad de la red en un sistema cuasi-unidimensional [26]. Este fenómeno, ocasionado en la red de spines por el acoplamiento spin-vibración atómica, lo representamos adiabáticamente con la vibración congelada descrita en la sección 2.1. En el presente trabajo nos concentraremos en las RI_S A_1 $S = 0$ y B_1 $S = 0$, ya que de ellas derivará el estado fundamental (de interés para sistemas a temperatura nula), que forman un subespacio de dimensión 2 interconectado por la distorsión de Peierls (ecuación 2.4). La presencia de la perturbación \hat{V} restringe la simetría geométrica de \hat{H}_0 al grupo C_{2v} , apreciándose este efecto en la figura 2.2b.

Para el estudio del sistema perturbado, construiremos la matriz $\hat{H}_0 + \hat{V}$ en el subespacio $\mathcal{H}(S = 0)$ usando u como parámetro clásico. Puesto que la matriz de \hat{H}_0 ya se conoce, sólo tenemos que determinar el bloque de \hat{V} y, posteriormente, diagonalizar la matriz resultante al sumar \hat{H}_0 y \hat{V} .

Con el propósito de facilitar los cálculos, haremos uso del operador de permutación de spines descrito en la sección 1 del apéndice (relación (5.4)). Realizados los reemplazos correspondientes, se obtiene en (2.4):

$$\hat{V}(u) = gu[P_{12} - P_{23} + P_{34} - P_{41}] \quad (2.8)$$

Por otra parte, al definir los operadores

$$\begin{aligned}\hat{v} &= P_{12} - P_{23} + P_{34} - P_{41} \\ &= P_{12} - C_4^{-1}P_{12}C_4 + C_4^{-2}P_{12}C_4^2 - C_4^{-3}P_{12}C_4^3\end{aligned}\quad (2.9)$$

y

$$\hat{P}_\xi = 1 + \xi^{-1}C_4 + \xi^{-2}C_4^2 + \xi^{-3}C_4^3 \quad , \text{ con } \xi^4 = 1 \quad (2.10)$$

se verifican los resultados

$$\hat{V} = gu\hat{v} \quad (2.11)$$

$$\hat{P}_\xi C_4^l = C_4^l \hat{P}_\xi \stackrel{(2.10)}{=} \xi^l \hat{P}_\xi, \quad l \text{ entero} \quad (2.12)$$

$$\hat{v} \hat{P}_\xi \stackrel{(2.9)}{=} P_{12} \hat{P}_\xi - C_4^{-1}P_{12}C_4 \hat{P}_\xi + C_4^{-2}P_{12}C_4^2 \hat{P}_\xi - C_4^{-3}P_{12}C_4^3 \hat{P}_\xi$$

$$\stackrel{(2.12)}{=} [1 - \xi C_4^{-1} + \xi^2 C_4^{-2} - \xi^3 C_4^{-3}] P_{12} \hat{P}_\xi$$

$$= \hat{P}_{-\xi} P_{12} \hat{P}_\xi \quad (2.13)$$

$$\hat{P}_1 |A_1, S = 0\rangle = |A_1, S = 0\rangle \quad (2.14)$$

$$(\text{al utilizar } C_4 |A_1, S = 0\rangle = |A_1, S = 0\rangle)$$

$$\hat{P}_{-1} |B_1, S = 0\rangle = |B_1, S = 0\rangle \quad (2.15)$$

$$(\text{al utilizar } C_4 |B_1, S = 0\rangle = -|B_1, S = 0\rangle)$$

Con estas relaciones, se tiene:

$$\hat{v} |A_1, S = 0\rangle \stackrel{(2.14)}{=} \hat{v} \hat{P}_1 |A_1, S = 0\rangle$$

$$\stackrel{(2.13)}{=} \hat{P}_{-1} P_{12} \hat{P}_1 |A_1, S = 0\rangle$$

$$\begin{aligned}
(2.14) \quad &= P_{-1}P_{12}|A_1, S = 0\rangle \\
&= \frac{1}{2}P_{-1}P_{12}[\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow]_{1234} \\
&= \frac{1}{2}P_{-1}[\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow]_{1234} \\
&= \frac{1}{2}[\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow + \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow + \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow - 4(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow) \\
&\quad + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow + \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow + \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow]_{1234} \\
&= [\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow + \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow + \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow - 2(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow)]_{1234} \\
&= -\sqrt{12}|B_1, S = 0\rangle \tag{2.16}
\end{aligned}$$

$$\hat{v}|B_1, S = 0\rangle \stackrel{(2.15)}{=} \hat{v}P_{-1}|B_1, S = 0\rangle$$

$$\stackrel{(2.13)}{=} P_1P_{12}P_{-1}|B_1, S = 0\rangle$$

$$\stackrel{(2.15)}{=} P_1P_{12}|B_1, S = 0\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{12}}P_1P_{12}[2(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow) - \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow - \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow]_{1234} \\
&= \frac{1}{\sqrt{12}}P_1[2(\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow) - \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow - \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow] \\
&= \frac{1}{\sqrt{12}}P_1[(2 + 2C_4^2 + C_4 + C_4^3)\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow - (1 - C_4)\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(2.12) \quad &= \frac{1}{\sqrt{12}}P_1[6\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow - (1 - 1)\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow] \\
&= \frac{-12}{\sqrt{12}}P_1[-\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow] \\
&= -\sqrt{12}|A_1, S = 0\rangle \tag{2.17}
\end{aligned}$$

Las relaciones (2.17) y (2.16), ponen en evidencia el caracter hermítico de \hat{v} . Con tales expresiones, se verifica que \hat{v} transforma un vector de la base en otro vector de la base:

$$\hat{v} = -\sqrt{12}\{ |A_1, S = 0\rangle\langle B_1, S = 0| + |B_1, S = 0\rangle\langle A_1, S = 0| \} \tag{2.18}$$

Finalmente, usando los vectores coordenados:

$$|A_1, S = 0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |B_1, S = 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

se tiene en (2.18):

$$\hat{v} = -\sqrt{12} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

De esta manera, al combinar el reemplazo de (2.19) en (2.11) con la expresión (2.7), obtenemos el Hamiltoniano de interacción spin-red :

$$\hat{H}_{S-R} \equiv \hat{H}_0 + \hat{V} = -(2J_1 + J_2)\hat{I} + \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\Delta & -\sqrt{12}gu \\ -\sqrt{12}gu & -\frac{1}{2}\Delta \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

acá \hat{I} es el operador identidad y $\Delta = 4(J_1 - J_2)$ es la brecha de energía del modelo de Heisenberg puro (caso $g = 0$). Recordamos que las funciones bases son:

$$\begin{aligned} |A_1, S = 0\rangle &= \frac{1}{2} [\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow] \\ |B_1, S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} [2(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow) - \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow - \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ &\quad - \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow], \end{aligned}$$

con los spines ordenados según la secuencia ABCD.

Las autoenergías son

$$E_{\pm} = -(2J_1 + J_2) \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 12g^2u^2}$$

El estado base es

$$E_{gs}(u) = -(2J_1 + J_2) - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 12g^2u^2} \quad (2.21)$$

Al sumar el término elástico en (2.21), obtenemos

$$\begin{aligned} E(u) &= V_{ad}(u) \\ &= E_{gs}(u) + \frac{K}{2} u^2 \\ &= -(2J_1 + J_2) - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 12g^2u^2} + \frac{K}{2} u^2 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Esta expresión representa la energía potencial de la red en la aproximación adiabática para el caso $T = 0^\circ K$ (pues la relación (2.22) involucra el estado base del modelo de Heisenberg).

El uso de las técnicas habituales para hallar máximos y mínimos de una función, permite distinguir dos opciones para los valores extremos en la gráfica de $E(u)$. Uno de los extremos se encuentra *siempre* en $u = 0$; el carácter de máximo o mínimo depende de los valores asignados a los parámetros en (2.22). Los otros dos posibles extremos deben cumplir

$$u^2 =: u_M^2 = \frac{1}{12g^2} \left(144 \frac{g^4}{K^2} - \frac{\Delta^2}{4} \right) \geq 0 \quad (2.23)$$

Naturalmente, tales extremos sólo existen si se satisface la desigualdad del lado derecho de (2.23). De existir, ellos siempre corresponden a mínimos, siendo entonces $u = 0$ un máximo. Lo anterior se verifica al notar que, en el límite $u \rightarrow \pm\infty$ *siempre* se cumple $V_{ad}(u) \rightarrow +\infty$. Sólo si existen estos mínimos en $u = \pm u_M$ hay distorsión de Peierls. Cuando no existen mínimos laterales,

$u = \pm u_M$, entonces la condición $V_{ad}(u) \longrightarrow +\infty$ para $u \longrightarrow \pm\infty$ implica que el extremo $u = 0$ es mínimo absoluto de $V_{ad}(u)$.

Un análisis que proporcione una imagen de la física del problema, lo podemos realizar observando que (2.22) representa una corrección a la curva de potencial $\frac{K}{2}u^2$ del oscilador armónico y, además, teniendo presente que sólo estamos interesados en el estado fundamental del sistema. En principio, esta última condición se satisface para valores de u cercanos al mínimo de la parábola $\frac{K}{2}u^2$, siendo posible desarrollar $E(u)$ a primer orden en u^2 en torno a $u = 0$.

Se obtiene:

$$\begin{aligned} E(u) &= E_{gs}(0) + \frac{1}{2} \left(K - 24 \frac{g^2}{|\Delta|} \right) u^2 \\ &= E_{gs}(0) + \frac{1}{2} \tilde{K} u^2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Cuando el valor de \tilde{K} es negativo, el sistema se encuentra en equilibrio inestable debido a que (2.24) representaría una parábola invertida en torno a $u = 0$. Esto ocurre solamente si $|\Delta| < 24 \frac{g^2}{K}$, exigencia que es coincidente con la desigualdad (2.23). La existencia de la zona de equilibrio inestable en torno a $u = 0$ garantiza que estamos en presencia de la inestabilidad de Peierls. En tal caso, el estado base tiene asociado un valor finito del parámetro de distorsión u , en contraposición a la hipótesis previa a relación (2.24).

En la figura 2.4 se muestra el comportamiento de la curva de potencial para distintos valores de Δ . Se puede apreciar el suavizamiento de la curva a medida que aumenta la brecha de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado. El valor para el cual la barrera desaparece (Δ_5), muestra un suavizamiento extremo. Valores superiores a Δ_5 corresponden a curvas similares e

incrementos de \tilde{K} para valores crecientes de Δ . La presencia de los mínimos laterales en las posiciones de equilibrio $\pm u_0$ denota la generación de dos dímeros, en cierto modo similares a moléculas diatómicas. Cuando el estado fundamental del sistema se sitúa en el pozo con posición de equilibrio $+u_0$, los dímeros generados son AB y CD, y corresponden a los enlaces en la dirección x (figuras 2.2 y 2.3). Enlaces en la dirección y se producen cuando las posiciones de equilibrio atómicas están en $-u_0$; en tal caso se forman los dímeros DA y BC.

Para entender mejor el caso distorsionado, examinemos los enlaces en las direcciones x e y . El acoplamiento de spines que estos enlaces representan, difiere del contemplado en el estudio de \hat{H}_0 (sección 2.1); los nuevos estados, llamados Enlaces de Valencia, son:

i) Enlace en la dirección x ("Moléculas" AB y CD)

$$|\tilde{b}_x\rangle = \frac{1}{2}(\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)(\uparrow_3\downarrow_4 - \downarrow_3\uparrow_4) = \frac{1}{2}(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow - \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow)_{1234}$$

ii) Enlace en la dirección y ("Moléculas" BC y DA)

$$|\tilde{b}_y\rangle = \frac{1}{2}(\uparrow_2\downarrow_3 - \downarrow_2\uparrow_3)(\uparrow_4\downarrow_1 - \downarrow_4\uparrow_1) = \frac{1}{2}(-\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow)_{1234}$$

Con ellos podemos describir los autoestados $|A_1, S = 0\rangle$ y $|B_1, S = 0\rangle$ utilizados para diagonalizar \hat{H}_0 :

$$\begin{aligned} |A_1, S = 0\rangle &= |\tilde{b}_x\rangle + |\tilde{b}_y\rangle \\ |B_1, S = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|\tilde{b}_x\rangle - |\tilde{b}_y\rangle) \end{aligned}$$

Así, $|A_1, S = 0\rangle$ y $|B_1, S = 0\rangle$ aparecen como "Enlaces de Valencia Resonantes" en esta nueva base. Los estados de Enlaces de Valencia no son ortogonales.

Proponemos la nueva base de "enlaces ortogonales":

$$\begin{aligned}
 |b_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|A_1, S=0\rangle + |B_1, S=0\rangle] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(\sqrt{3} + 1)|\tilde{b}_x\rangle + (\sqrt{3} - 1)|\tilde{b}_y\rangle] \\
 |b_y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|A_1, S=0\rangle - |B_1, S=0\rangle] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(\sqrt{3} - 1)|\tilde{b}_x\rangle + (\sqrt{3} + 1)|\tilde{b}_y\rangle]
 \end{aligned}$$

Tales estados ortogonales son los genuinos enlazantes en las direcciones x e y , de hecho, la distorsión de Peierls con $u_0 > 0$ estabiliza $|b_x\rangle$; si $u_0 < 0$, se estabiliza $|b_y\rangle$. Notar que $|b_x\rangle$ sólo tiene una contribución de un 9% del estado $|\tilde{b}_y\rangle$.

De esta manera, con el análisis de los enlaces en las direcciones x e y , hemos conseguido establecer cuales son los estados que participan en la generación de los dímeros que resultan al producirse la distorsión de Peierls. Aspectos relevantes en el significado e interpretación de estos resultados se comentan en la sección siguiente.

2.4 Conclusiones Capítulo II

El estudio del sistema de spines perturbados por las vibraciones atómicas, en la aproximación del modelo adiabático, proporciona resultados que muestran claramente la existencia de la inestabilidad de Peierls en la zona del espacio de parámetros descrita por

$$4|J_1 - J_2| = |\Delta| < \frac{24}{K}g^2 \quad (2.25)$$

Esto significa que la energía del estado fundamental del sistema siempre disminuirá cuando se satisfaga (2.25), produciéndose la dimerización de la cadena de spines.

Respecto de (2.25), cabe destacar que $|\Delta|$ está acotado por el cociente $\frac{24}{K}g^2$ y no por los valores individuales de K y g^2 . Tal dependencia sugiere definir una nueva variable que represente al cociente ya mencionado con el propósito de disminuir el número de parámetros del sistema. En el capítulo siguiente se hará uso de este resultado que permite eliminar parámetros.

Es interesante comentar el caso $J_1 = J_2$ ($\Delta = 0$). En tal caso el cúmulo se transforma en un tetraedro, con grupo de simetría T_d . Las RI_s , unidimensionales A_1 y B_1 del grupo C_{4v} se funden en la R.I. E de T_d , de dimensión 2; esto explica la degeneración en el espectro del hamiltoniano de Heisenberg: $E(A, S=0) = E(B, S=0)$.

Al desarrollar a primer orden en u^2 el estado fundamental (relación 2.24), podemos concluir que el sistema es siempre inestable Peierls cuando $\Delta \rightarrow 0$ porque en tal caso $\tilde{K} < 0$ para todo valor de K . El hecho que, en el caso $J_1 = J_2$, el cúmulo se deforme con gran facilidad es bastante natural, dada la geometría tetraédrica del mismo. En efecto, en el tetraedro, cada cara triangular representa el hecho que los primeros vecinos a un átomo dado son también primeros vecinos entre sí. Lo anterior implica, al pensar clásicamente (modelo de Ising), que es imposible satisfacer la condición de antiparalelismo entre todos los pares de átomos adyacentes. De hecho, al considerar una cara triangular y disponer antiparalelos los spines de dos de sus vértices (en concordancia con el carácter antiferromagnético de la interacción), el tercer spin necesariamente debe orientarse

paralelo a algunos de los dos primeros frustrándose parcialmente la condición de antiferromagnetismo. En tal situación el sistema busca ávidamente salir de ese estado frustrado modificando el valor de J_1 : $J_1 \rightarrow J_1 \pm gu_M$ y, de esta forma, transformarse en una red dimerizada. El término u_M es la posición de equilibrio de la distorsión de Peierls definida en (2.23).

También es conveniente acotar el intervalo de validez de nuestro modelo, el cual sólo tiene sentido si la interacción de intercambio J_1 no cambia de signo por efecto del acoplamiento spin red; esto implica la condición $J_1 - gu_M > 0$. Esta última expresión puede escribirse, al usar u_M^2 obtenido de (2.23), en la forma:

$$J_1^2 + \frac{1}{3}(J_1 - J_2)^2 > 12 \frac{g^4}{K^2}$$

Para un acoplamiento spin - red mayor, el modelo pierde sentido. En efecto, si $g > \frac{J_1}{u_M}$, la interacción de intercambio "efectiva", $J_1 - gu$, se *incrementaría en valor absoluto* al crecer u por encima de $u_{crit} = \frac{J_1}{g}$. Tal crecimiento ocurriría de hecho, pues $g > \frac{J_1}{u_M}$ implica $u_M > u_{crit}$, siendo u_M el valor final de la distorsión. Lo anterior representa una situación sin sentido físico: una interacción de intercambio que *crece monótonamente* al crecer la separación intersitio.

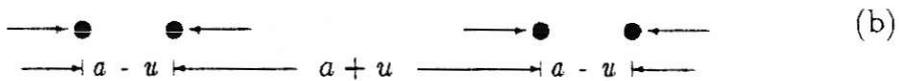
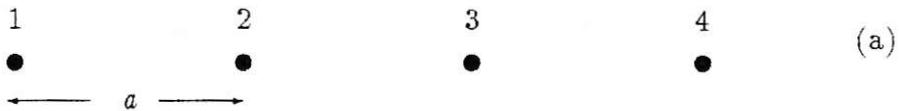


Figura 2.1: Cadena lineal de cuatro átomos de spin $\frac{1}{2}$

(a) Diagrama de la cadena lineal no perturbada descrita por el hamiltoniano (2.3).

(b) Efecto de la onda de distorsión de periodo dos descrita por la relación (2.4): los átomos en sitios impares se han desplazado en $\frac{u}{2}$ hacia la derecha y los átomos en sitios pares en $\frac{u}{2}$ hacia la izquierda, generándose "moléculas" con separación interiónica $a - u$. El nuevo parámetro de red es $2a$.

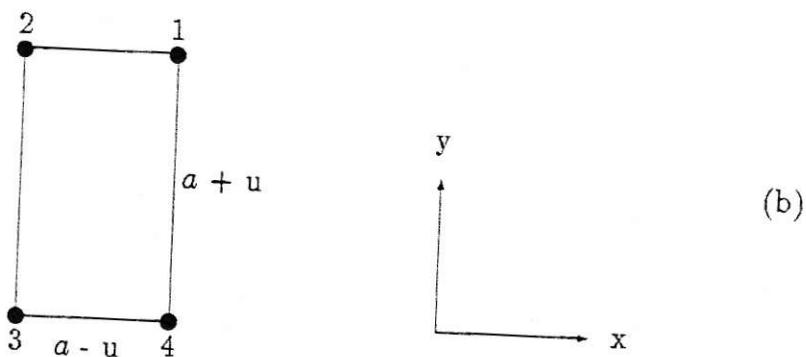
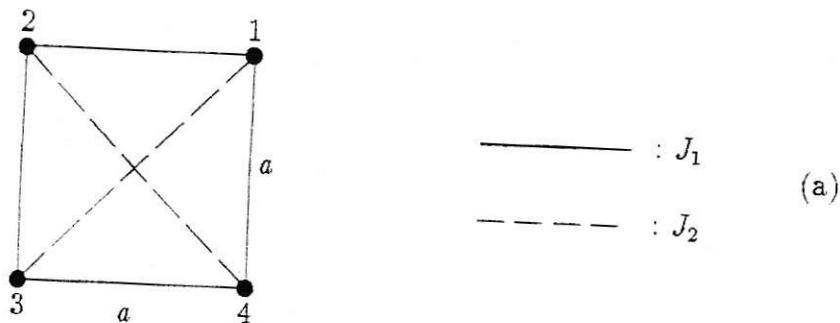


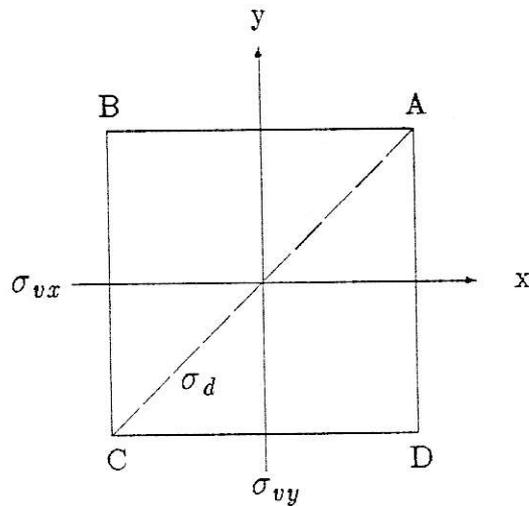
Figura 2.2: Topología de la cadena lineal con condiciones de borde periódicas.

(a) Sistema no perturbado: cuadrado con simetría C_{4v} .

(b) Cadena dimerizada: rectángulo con simetría C_{2v} . El sistema de ejes ortogonales establece las direcciones de los enlaces atómicos generados por la distorsión de Peierls.

C_{4v}	e	C_4^2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
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

(a)



(b)

Figura 2.3: Grupo de simetría geométrica C_{4v} .

(a) Tabla de Representaciones Irreducibles de C_{4v} .

(b) Elementos de C_{4v} definidos según notación de

Tinkham.

Potencial Adiabático
($g=0.17$ $K=0.15$ $J_2=0$)

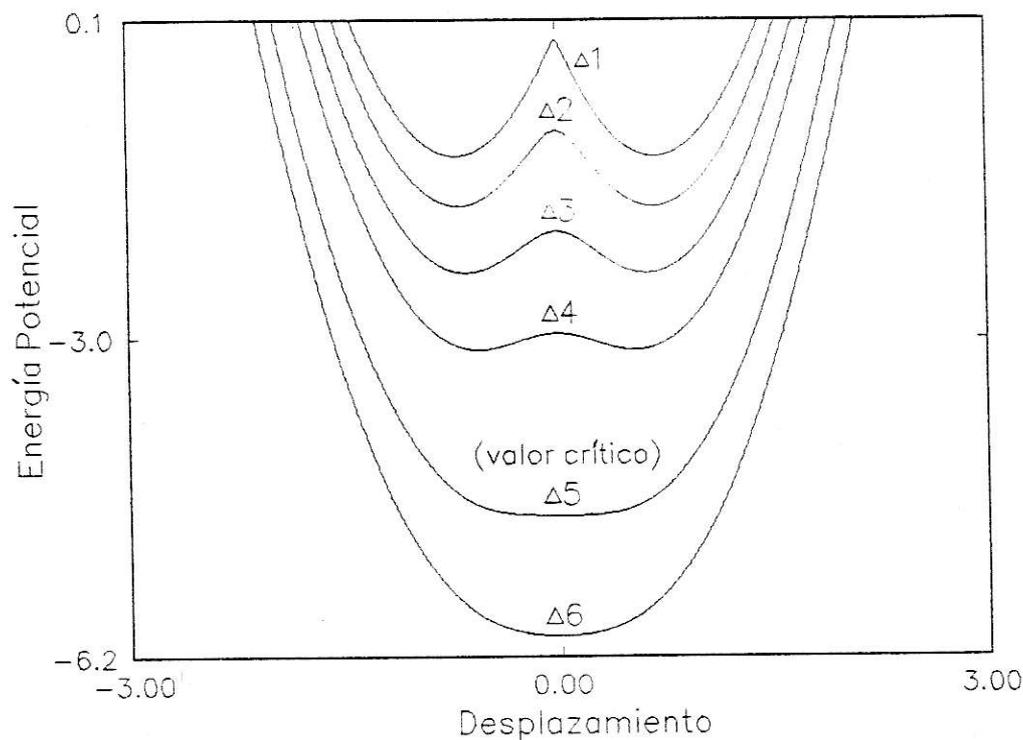


Figura 2.4 : Energía potencial del sistema de cuatro spines en la aproximación adiabática. Los distintos valores asignados a la brecha de energía Δ permiten observar el suavizamiento de la curva para valores crecientes de la brecha cuando se está en presencia de la distorsión de Peierls (curvas $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$). La barrera central desaparece para valores iguales o mayores que Δ_5 . Se ha usado

$$\Delta_1 = 10^{-1}, \quad \Delta_2 = 1, \quad \Delta_3 = 2, \quad \Delta_4 = 3, \quad \Delta_5 = 4.8, \quad \Delta_6 = 6.$$

Capítulo 3

MODELO DE HEISENBERG PEIERLS CON VIBRACIONES CUANTIZADAS

El modelo de Heisenberg-Peierls para cuatro spines se resuelve exactamente en este capítulo, estudiándose cuánticamente el problema de la cadena lineal con condiciones de borde periódicas y acoplamiento antiferromagnético a primeros vecinos. Al igual que en el capítulo anterior, supondremos 4 centros, cada centro con un spin $\frac{1}{2}$; adicionalmente, nos limitaremos al caso $T = 0$. Para tal efecto reescribimos los parámetros de desplazamiento y momentum clásicos utilizados en la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O), en término de operadores fonónicos de tipo cuántico. La relevancia de las correcciones cuánticas se analiza comparando los espectros de energías de la solución exacta con la solución que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger del sistema en la

aproximación B-O.

3.1 Formulación Cuántica del Modelo

El sistema estudiado corresponde a una versión más realista que la contemplada en el caso adiabático: ahora los spines interactúan dinámicamente con las vibraciones de la red; estas últimas se trabajan cuánticamente usando operadores fonónicos. Para obtener el espectro de autoenergías y las funciones de ondas asociadas a la cadena con vibraciones cuantizadas, es necesario resolver un sistema de infinitas ecuaciones acopladas e imponer ciertas condiciones asintóticas a la función de onda, de modo de eliminar soluciones espúreas.

Dado que nos interesa comparar el espectro de energías del sistema entre las versiones cuántica y B-O, debemos resolver las respectivas ecuaciones utilizando parámetros equivalentes. Con tal propósito definimos los operadores de destrucción, a , y creación a^\dagger de un fonón de frecuencia w y vector de onda π (correspondiente al borde de la primera zona de Brillouin)

$$a = \hat{u} + i\hat{P}_u \tag{3.1}$$

$$a^\dagger = \hat{u} - i\hat{P}_u$$

Acá \hat{u} es el operador de posición y \hat{P}_u el operador de momentum, ambos asociados a la vibración de la red con vector de onda π . Con tales operadores, se verifica

$$[a, a^\dagger] = 1 \tag{3.2}$$

$$\hat{u} = a + a^\dagger \tag{3.3}$$

$$\hat{P}_u = -\frac{i}{2}(a - a^\dagger) \quad (3.4)$$

Estamos usando $\hbar = 1$, es decir, $[u, P_u] = i$. Además usaremos como unidad de longitud la amplitud de vibración del punto cero. En tales unidades, la constante elástica K de relación (2.1) toma la forma $K = \frac{w}{2}$, la masa iónica es $M = \frac{1}{2w}$. De este modo la energía cinética fonónica toma la forma $\frac{w}{4} u^2$, y la energía potencial es wP^2 ; así

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Ph} &= \frac{w}{4}\hat{u}^2 + w\hat{P}_u^2 \\ &= \frac{w}{4} \left[(a + a^\dagger)^2 - (a - a^\dagger)^2 \right] \\ &= w(a^\dagger a + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Se ha hecho uso de la relación de conmutación (3.2). Añadiendo el término fonónico a la relación (2.20), obtenemos el Hamiltoniano total del problema de vibraciones cuantizadas interactuando con los spines de la red:

$$\begin{aligned} H_{QM} &= w(a^\dagger a + \frac{1}{2}) + H_{S-R} \\ &= w(a^\dagger a + \frac{1}{2}) + \begin{bmatrix} E_{A_1} & -\sqrt{12}gu \\ -\sqrt{12}gu & E_{B_1} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Recordemos que

$$E_{A_1} = -3J_2$$

$$E_{B_1} = J_2 - 4J_1$$

Además, $u = a + a^\dagger$ corresponde a un operador cuántico en (3.6), en contraposición a relación (2.20)

3.1.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

Separaremos el Hamiltoniano total (3.6) según (3.5)

$$\begin{aligned}
 H_{TOT} &= w\hat{P}_u^2 + \left\{ \frac{w}{4}u^2 + \begin{bmatrix} E_{A_1} & -\sqrt{12}gu \\ -\sqrt{12}gu & E_{B_1} \end{bmatrix} \right\} \\
 &= \hat{H}_{Kin} + \hat{H}_{Ad}(u)
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Al despreciar $H_{Kin} = w\hat{P}_u^2$, i.e., al aproximar $\hat{H} \simeq \hat{H}_{Ad}(u)$, el operador \hat{u} se transforma en una constante de movimiento, pudiéndose interpretar como un parámetro clásico. La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en diagonalizar $H_{Ad}(u)$, utilizando posteriormente su espectro de autovalores

$$V_{Ad}^{(\alpha)}(u) = \frac{w}{4}u^2 + E_{\alpha}(u) \tag{3.8}$$

como *energía potencial* para los desplazamientos de la red; $\alpha = 1, 2$ es un índice de enumeración de los autovalores. Trabajaremos siempre con el estado base ($\alpha = 1$), ya que estamos interesados en las propiedades de la cadena a $T = 0^\circ K$, omitiendo en adelante el índice α .

Para obtener el espectro de energías y autofunciones en la aproximación de B-O, debemos reinsertar el operador de energía cinética, \hat{H}_{Kin} , sumándolo a la energía potencial de la red indicada en (3.8). Esto restituye el status cuántico de la variable de posición u . Así:

$$\begin{aligned}
 H_{BO} &= w\hat{P}_u^2 + V_{Ad}(u) \\
 &= -w\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{w}{4}u^2 + \frac{1}{2}(E_{A_1} + E_{B_1}) - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + 12g^2u^2}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Se ha usado la relación (2.22) para $V_{Ad}(u)$.

En la segunda igualdad de (3.9) estamos usando la representación de posición, donde $\hat{P}_u = -i\frac{\partial}{\partial u}$, de modo que se satisface la relación de conmutación canónica $[u, P_u] = i$.

Para eliminar parámetros, definimos

$$\begin{aligned} gU &= X \\ D &= \frac{2g^2}{w} \end{aligned}$$

satisfaciéndose

$$\begin{aligned} P_X &= -i\frac{\partial}{\partial X} \\ &= -\frac{i}{g}\frac{\partial}{\partial U} \\ &= \frac{1}{g}P_U \end{aligned}$$

Se tiene ahora

$$\begin{aligned} V_{Ad} &= V_{Ad}(J, D; X) \\ &= E_{Gs}(J; X) + \frac{1}{2D}X^2 \end{aligned}$$

En realidad sólo el parámetro $\Delta = 4(J_1 - J_2)$ es relevante, pues

$\frac{1}{2}[E_{A_1} + E_{A_2}] = -2J_1 - J_2$ es una constante aditiva en relación (3.9).

Ahora H_{B-O} toma la forma

$$\begin{aligned} H_{B-O} &= V_{Ad}(X) + wg^2P_X^2 \\ &= -\frac{1}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + V_{Ad}(X) \end{aligned}$$

donde $M = \frac{1}{2wg^2}$

Los autoestados de H_{B-O} se obtienen resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger por el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

3.1.2 El problema de Autovalores de Energía Cuántico

Como punto de partida, reescribimos el Hamiltoniano cuántico (3.6) en la forma

$$\begin{aligned} \hat{H}_{QM} &= -2J_1 - J_2 + \begin{bmatrix} \frac{\Delta}{2} & -\sqrt{12}gu \\ -\sqrt{12}gu & -\frac{\Delta}{2} \end{bmatrix} + \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) \\ &\equiv H_{spin} + H_{spin-red} + H_{ph} \equiv H_o + H_{spin-red} \end{aligned} \quad (3.10)$$

La ecuación (3.10) describe el sistema en el subespacio de Hilbert asociado al estado fundamental $[A_1 \oplus B_1, S = 0]$.

El parámetro $\Delta = 4(J_1 - J_2)$ representa la energía de excitación spinorial en el espacio $[A_1 \oplus B_1, S = 0]$ cuando no existe interacción spin-red (caso $g=0$).

El hamiltoniano \hat{H}_{QM} preserva las simetrías analizadas en la sección 2.1. De hecho, la parte de interacción spin-red, relación (2.8), está dada por $\hat{V} = \hat{X}\hat{v}$, teniéndose que, tanto \hat{v} como \hat{X} pertenecen a la R.I. B_1 de C_{4v} (ver apéndice 3), de modo que su producto pertenece a la R.I. A_1 , i.e., a la representación irreducible trivial de C_{4v} . Igualmente, tanto el operador de creación fonónico a^\dagger , como el de destrucción a , pertenecen a la R.I. B_1 (ver apéndice 3), de modo que $a^\dagger a$ pertenece a la R.I. $B_1 * B_1 = A_1$.

En la base del subespacio de interés $[A_1 \oplus B_1, S=0]$, tenemos las funciones spinoriales

$$\Psi_1 = |A_1, S=0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$\Psi_2 = |B_1, S=0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

y las funciones fonónicas

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (3.13)$$

donde $|0\rangle$ es el vacío fonónico

$$a |0\rangle = 0 \quad (3.14)$$

En tal espacio la forma más general de una función de estado es

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} (X_n \Psi_1 + Y_n \Psi_2) |n\rangle \quad (3.15)$$

En particular, tal es el caso de las autofunciones de energía, que satisfacen,

$$\hat{H}_{QM} \Psi(E) = E \Psi(E) \quad (3.16)$$

En la base ordenada $\{\Psi_1, \Psi_2\}$, se escribe

$$\Psi(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} |n\rangle \quad (3.17)$$

Reescribimos (3.16) usando relación (3.10)

$$[-H_0 + E] \Psi(E) = H_{spin-red} \Psi(E) \quad (3.18)$$

Empleando ahora las relaciones para los estados fonónicos

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (3.19)$$

en relación (3.18), se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \begin{bmatrix} E - E_{A_1} - w(n + \frac{1}{2}) & 0 \\ 0 & E - E_{B_1} - w(n + \frac{1}{2}) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} Y_n \\ X_n \end{pmatrix} |n\rangle = \\ = -\sqrt{6Dw} \sum_{n=0}^{\infty} [\sqrt{n} |n-1\rangle + \sqrt{n+1} |n+1\rangle] \begin{pmatrix} Y_n \\ X_n \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Reagrupamos el segundo miembro de esta igualdad en la forma

$$\begin{aligned} & -\sqrt{6Dw} \sum_{n'=1}^{\infty} \sqrt{n'+1} |n'\rangle \begin{pmatrix} Y_{n'+1} \\ X_{n'+1} \end{pmatrix} - \sqrt{6Dw} \sum_{n'=1}^{\infty} \sqrt{n'} |n'\rangle \begin{pmatrix} Y_{n'-1} \\ X_{n'-1} \end{pmatrix} \\ & = -\sqrt{6Dw} \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} |n\rangle \begin{pmatrix} Y_{n+1} \\ X_{n+1} \end{pmatrix} - \sqrt{6Dw} \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n} |n\rangle \begin{pmatrix} Y_{n-1} \\ X_{n-1} \end{pmatrix} \\ & = -\sqrt{6Dw} \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \begin{pmatrix} \sqrt{n+1} Y_{n+1} + \sqrt{n} Y_{n-1} \\ \sqrt{n+1} X_{n+1} + \sqrt{n} X_{n-1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Igualando (3.20) con (3.21), obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\left[E - E_{A_1} - w\left(n + \frac{1}{2}\right) \right] X_n = -\sqrt{6Dw} \sqrt{n+1} Y_{n+1} - \sqrt{6Dw} \sqrt{n} Y_{n-1} \quad (3.22)$$

$$\left[E - E_{B_1} - w\left(n + \frac{1}{2}\right) \right] Y_n = -\sqrt{6Dw} \sqrt{n+1} X_{n+1} - \sqrt{6Dw} \sqrt{n} X_{n-1}$$

($n = 0, 1, 2, \dots$)

Al definir

$$\alpha_n = E - E_{A_1} - w\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\beta_n = E - E_{B_1} - w\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (3.23)$$

se tiene en (3.22)

$$\alpha_n X_n + \sqrt{6Dw} [\sqrt{n} Y_{n-1} + \sqrt{n+1} Y_{n+1}] = 0 \quad (3.24)$$

$$\beta_n Y_n + \sqrt{6Dw} [\sqrt{n} X_{n-1} + \sqrt{n+1} X_{n+1}] = 0 \quad (3.25)$$

De la segunda de estas ecuaciones se despejan los coeficientes Y_{n-1} e Y_{n+1} en función de X_{n-2} , X_n y X_{n+2} . A su vez al reemplazar los coeficientes Y_{n-1} e Y_{n+1} en (3.24) obtenemos la siguiente relación recursiva

$$\left(\alpha_n - 6Dw \frac{n}{\beta_{n-1}} - 6Dw \frac{n+1}{\beta_{n+1}} \right) X_n - 6Dw \frac{\sqrt{n(n-1)}}{\beta_{n-1}} X_{n-2}$$

$$- 6Dw \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{\beta_{n+1}} X_{n+2} = 0 \quad (3.26)$$

Esto constituye un sistema infinito de ecuaciones acopladas.

De un modo análogo se obtiene el sistema

$$\begin{aligned}
 & (\beta_n - 6 D w \frac{n}{\alpha_{n-1}} - 6 D w \frac{n+1}{\alpha_{n+1}}) Y_n - 6 D w \frac{\sqrt{n(n-1)}}{\alpha_{n-1}} Y_{n-2} \\
 & - 6 D w \frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{\alpha_{n+1}} Y_{n+2} = 0
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Sin embargo el sistema (3.27) es redundante, pues basta con resolver (3.26) e insertar en (3.25) para así obtener los $\{Y_n\}$.

Por razones relacionadas con problemas prácticos del cálculo numérico, conviene reescribir (3.26) en la forma:

$$\begin{aligned}
 & - 6 D w \sqrt{n(n-1)} \beta_{n+1} X_{n-2} + \{\alpha_n \beta_{n-1} \beta_{n+1} - 6 D w n \beta_{n+1} \\
 & - 6 D w (n+1) \beta_{n-1}\} X_n - 6 D w \sqrt{(n+1)(n+2)} \beta_{n-1} X_{n+2} = 0
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Este sistema infinito de ecuaciones lo resolvemos numéricamente expresando las ecuaciones a través de un producto matricial, en el que uno de los factores es una matriz tridiagonal. La operatoria utilizada para obtener la forma matricial de las ecuaciones involucradas se muestra en la sección 2 del apéndice. El espacio de soluciones se separa en subespacios asociados a índices par e impar, escribiéndose en cada caso

i) $n = 0, 2, 4, \dots$

$$\begin{bmatrix} S_0 & t_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ r_0 & S_2 & t_4 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & r_2 & S_4 & t_6 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & r_4 & S_6 & t_8 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \ddots & \ddots & t_\infty \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_0 \\ X_2 \\ X_4 \\ X_6 \\ X_8 \\ \vdots \\ X_\infty \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \tag{3.29}$$

ii) $n = 1, 3, 5, \dots$

$$\begin{bmatrix} S_1 & t_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ r_1 & S_3 & t_5 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & r_3 & S_5 & t_7 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & r_5 & S_7 & t_9 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \ddots & \ddots & t_\infty \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_3 \\ X_5 \\ X_7 \\ X_9 \\ \vdots \\ X_\infty \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Cada solución de la ecuación (3.29) lleva a una autofunción del sistema conjunto spin-fonón perteneciente a la R.I. $[A_1, S = 0]$. A su vez las soluciones del sistema (3.30) pertenecen a $[B_1, S = 0]$ (recuérdese que a^\dagger pertenece a la R.I. B_1 y $|0\rangle$ a la R.I. A_1 de C_{4v} , de modo que $a^\dagger|0\rangle = |1\rangle$ pertenece a la R.I. B_1 de C_{4v} , y en general los estados fonónicos $|2n\rangle$ pertenecen a la R.I. A_1 , mientras que los estados fonónicos $|2n + 1\rangle$ pertenecen a la R.I. B_1). Al elegir una solución $(A_1, S = 0)$, tenemos por tanto $\{X_{2n} \neq 0, Y_{2n+1} \neq 0\}$; $\{X_{2n+1} = 0 = Y_{2n}\}$, y vice-versa para el caso de la R.I. $(B_1, S = 0)$.

Las verdaderas autofunciones del sistema (es decir, aquellas con sentido físico) se caracterizan porque los coeficientes X_n e Y_n decaen rápidamente a cero a partir de cierto valor de n , digamos para $n \gg N_{final}$. De hecho, el método numérico de solución puede entregar autofunciones espúreas, pero ellas son fácilmente detectadas usando el criterio recién mencionado, vale decir: $X_n \rightarrow 0, Y_n \rightarrow 0$ si $n \rightarrow \infty$.

Para resolver el sistema (3.29) procedemos así:

(i) Buscamos el valor de n , digamos $n = N_{final} = N$ a partir del cual los coeficientes X_n e Y_n se tornan despreciables.

(ii) Buscamos un valor intermedio, digamos $n = K$, para el cual se espera que los coeficientes lleguen a su valor máximo.

El proceso recursivo para resolver (3.29) es el siguiente: al partir de la izquierda ($n = 0$), tenemos una relación lineal

$$S_0 X_0 + t_2 X_2 = 0 \quad (3.31)$$

que permite despejar X_2 en función de X_0 ; conociendo X_2/X_0 , despejamos fácilmente X_4/X_2 de la segunda ecuación

$$r_2 \frac{X_0}{X_2} + S_2 + t_4 \frac{X_4}{X_2} = 0 \quad (3.32)$$

Así procedemos en forma sucesiva, obteniendo $\frac{X_{2n+2}}{X_{2n}}$ a partir de $\frac{X_{2n}}{X_{2n-2}}$.

No obstante el procedimiento se torna inestable numéricamente a partir de cierto valor, digamos $2n = K$, que corresponde aproximadamente al valor máximo de X_{2n} .

Procedemos de un modo similar partiendo de $n = \infty$, que ha sido aproximado, en el cálculo numérico, por $N_{final} = N$; para tal efecto aproximamos $X_{N+2} \cong 0$, obteniendo el sistema

$$r_N X_{N-2} + S_N X_N = 0$$

De acá sale la razón $\frac{X_{N-2}}{X_N}$. Usando la siguiente ecuación,

$$r_{N-2} \frac{X_{N-4}}{X_{N-2}} + S_{N-2} + t_{N-2} \frac{X_N}{X_{N-2}} = 0$$

despejamos $\frac{X_{N-4}}{X_{N-2}}$ y así sucesivamente hasta llegar a $2n = K$

Las soluciones procedentes de las iteraciones de la izquierda ($n = 0$)

$$\left[\frac{X_{K+2}}{X_K} \right]_{izq} =: Z(E)_{izq,K} \text{ y de la derecha } (n = \infty), \left[\frac{X_{K+2}}{X_K} \right]_{der} =: Z(E)_{der,K}$$

deben coincidir para un verdadero autovalor de energía,

$$[Z(E)_{izq} - Z(E)_{der}] = 0 \quad \text{si} \quad E = E_\nu = \{\text{autoenergía}\}$$

La última expresión constituye nuestra ecuación de autoenergías.

Respecto al valor asintótico de los coeficientes X_n para $n \rightarrow \infty$, consideremos la relación (3.26) en tal límite. Si, como hipótesis de trabajo (de inspiración física) asumimos que $|X_{n+2}| \ll |X_{n-2}|$, y además postulamos

$$nw \gg \left| E - A_1 - \frac{w}{2} \right|, \quad nw \gg \left| E - B_1 - \frac{w}{2} \right|, \quad nw \gg 6D,$$

es decir, al postular

$$\alpha_n \simeq \beta_n \cong -nw$$

obtenemos en (3.26)

$$-nwX_{2n} + 6DX_{2n-2} = 0$$

de modo que en el límite $n \rightarrow \infty$ se tiene

$$\frac{X_{2n}}{X_{2n-2}} \simeq \frac{6D}{nw}$$

De esta expresión, se determina el orden de magnitud de X_{2n} :

$$X_{2n} \simeq \mathcal{V} \left(\frac{1}{n!} \left(\frac{6D}{w} \right)^n \right) \quad (3.33)$$

Expresiones similares a la presente se obtienen en el marco del análisis adiabático. Extrapolamos esta expresión para valores finitos (procedimiento que, aunque ilegítimo, nos da al menos una idea gruesa de la forma de X_n en la región de "n" moderadamente grande). Según este último razonamiento concluimos que X_n empieza a declinar para $n = \frac{6D}{w}$, de hecho allí $\frac{X_{2n}}{X_{2n-2}} \simeq \frac{6D}{nw} \simeq 1$. Así, una elección gruesa del punto intermedio K es

$$K \cong \frac{6D}{w}$$

A su vez, resulta plausible elegir $N_{final} = 4K \leftrightarrow 8K$. Nuestro algoritmo ha usado $N_{final} = \text{Max}\{10, 60\frac{D}{w}\}$. Probando con valores mayores de N_{final} los resultados para las autofunciones y autovalores se han mantenido inalterados en una parte sobre 10^{10} .

Una prueba adicional para comprobar la calidad de nuestra solución ha sido evaluar, además de $Z(E)_{izq,K} - Z(E)_{der,K}$, la función $Z(E)_{izq,K+2} - Z(E)_{der,K+2}$, teniéndose para ambos un excelente pegado (típicamente con un error inferior a 10^{-9}). Una tercera prueba de nuestro cálculo numérico la obtuvimos al trabajar el caso de bajas frecuencias (por ejemplo, $\frac{w}{(J_1 - J_2)} = 0.2$), consiguiéndose una excelente concordancia entre la solución cuántica y la solución Born-Oppenheimer obtenida con el método de Runge-Kutta.

Capítulo 4

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El objetivo central de nuestro análisis es determinar la región del espacio de parámetros del sistema en la cual es estable la fase distorsionada (conocida como Spin-Peierls). Sin embargo, al trabajar cuánticamente los modos de vibración de la red, el fenómeno de distorsión de Peierls pierde su carácter estático, adquiriendo una vida media finita. Esto torna un tanto difusa la frontera entre los regímenes con y sin distorsión. Por esto, nuestro análisis se orientará a cuantificar esta vida media en vez de hacer una dicotomía entre las fases "homogénea" (H) y "Spin-Peierls" (SP). Las dos posibles distorsiones de Peierls se muestran en figura 4.1 al final de este capítulo; las autofunciones cuánticas involucran una superposición de estas dos configuraciones, no siendo estacionaria cada configuración aislada.

Un segundo objetivo de nuestros cálculos consiste en poner a prueba la aproximación de Born-Oppenheimer para distintas frecuencias. Usaremos $4(J_1 - J_2) = 1$ como unidad de energía, de modo que los parámetros libres serán la frecuencia w , y el parámetro elástico $D = 2g^2/w$.

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.5 se observa que los niveles de energía atrapados en el doble pozo (esto es, con energía inferior a $V_{Ad}(0)$) aparecen formando dobletes muy estrechos $[E_\nu(B_1), E_{\nu+1}(A_1)]$. La interpretación de estos dobletes es conocida, resumiéndose como sigue: al evaluar $\langle x \rangle$ mediante $\Psi_\nu(B_1)$ ó $\Psi_{\nu+1}(A_1)$ obtenemos un valor nulo, pues tales estados tienen paridad definida ante una operación de rotación C_4 ; mientras que $\hat{X} = a + a^\dagger$ cambia de signo ante C_4 , ya que se trata de un operador perteneciente a la R.I. B1 de C_{4v} [25]. Sin embargo, las superposiciones

$$\phi_\nu^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\nu+1}(A_1) \pm \Psi_\nu(B_1)] \quad , \quad \nu \text{ número par}$$

llevan a valores no nulos para

$$\langle X \rangle \equiv \langle \phi_\nu^\pm | X | \phi_\nu^\pm \rangle = \pm \langle \Psi_\nu(B_1) | X | \Psi_{\nu+1}(A_1) \rangle =: \pm X_\nu \quad (4.1)$$

Al elegir adecuadamente la fase de Ψ_ν se tiene $X_\nu > 0$.

Así, los estados ϕ_ν^\pm corresponden a las tradicionales ondas de enlace, es decir,

$$\begin{aligned} \phi_\nu^+ &= [12][34] \quad , \langle X \rangle > 0 \\ \phi_\nu^- &= [23][41] \quad , \langle X \rangle < 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Acá ϕ_ν^+ aparece simbolizado en figura (4.1a), y ϕ_ν^- en figura (4.1b).

Pero obviamente los estados ϕ_ν^\pm no son estacionarios; de hecho si

$$\phi(t = 0) = \phi_\nu^\pm$$

entonces

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\nu(B_1) \pm e^{-i\left(\frac{t\pi}{T_\nu}\right)} \Psi_{\nu+1}(A_1)] e^{-iE_\nu(B_1)t}, \quad (4.3)$$

donde

$$\frac{\pi}{T_\nu} = E_{\nu+1}(A_1) - E_\nu(B_1).$$

En particular,

$$\phi(t = T_\nu) = \Psi_\nu^\mp. \quad (4.4)$$

Así, en el lapso de tiempo T_ν se ha pasado de una a otra onda de enlace.

Lo último *permite interpretar a T_ν como la vida media de una determinada onda de enlace*. Este resultado es central para la interpretación de la información gráfica.

Es interesante relacionar estos resultados con el "efecto túnel" cuántico. En efecto, según relación (4.2), el estado ϕ_ν^+ está básicamente ubicado al lado derecho de la barrera central del potencial $V_{ad}(X)$, ver figura (4.2), mientras que ϕ_ν^- es su reflexión especular, estando ubicado en el pozo izquierdo a la barrera central ¹. Es bastante obvio intuitivamente que, si la barrera central es

¹Recordar que, por un lado $C_4 \phi_\nu^+ = \phi_\nu^-$ y vice-versa, y por otro lado C_4 cambia la coordenada de red X en $-X$; ver apéndice 3.

suficientemente impenetrable, entonces un estado localizado en el pozo a la izquierda de dicha barrera permanecerá un largo tiempo en tal pozo (pues el "efecto túnel" se torna muy improbable), tratándose por tanto de un estado cuasi-estacionario (i.e. con una dispersión de energía muy pequeña). ¡ Pero justamente esta es la situación que se dá con ϕ_v^+ ! , i.e., es cuasi-estacionario (tiene una larga vida), y lleva a un valor positivo para $\langle X \rangle$. De este modo ϕ_v^+ se puede identificar como un estado localizado en el pozo derecho a la barrera central. Más en rigor, si introducimos (artificialmente) una barrera totalmente impenetrable en el punto $X = 0$, entonces ϕ_v^+ corresponde muy aproximadamente a un (ahora genuino) estado estacionario localizado a la derecha de tal barrera. La misma consideración vale para su reflexión especular ϕ_v^- .

Los resultados obtenidos están presentados gráficamente al final de este capítulo.

Las figuras 4.2 a 4.6 muestran el comportamiento de los niveles de energías del sistema con vibraciones cuantizadas, para diversos valores de los parámetros. En la primera de ellas se observa la perturbación que la barrera central ocasiona en la distribución de energías respecto de un oscilador armónico típico. Se distinguen tres zonas: los niveles "capturados" por la barrera se presentan en dobletes (constituidos por soluciones pares e impares), existiendo una separación entre nivel y nivel similar a la de un oscilador armónico. En el entorno del máximo se produce el ensanchamiento de los dobletes de energía, distorsionándose el espaciado previo. Sobre la cima de la barrera, la separación entre niveles presenta

una regularidad alternada; la diferencia entre niveles par-impar es menor que la diferencia entre niveles impar-par (por ejemplo, si llamamos E_0, E_1 a las energías del primer doblete, la distancia entre los niveles 6-7 es menor que la distancia 7-8). Esto significa que en la zona superior, ligeramente por encima del máximo, el sistema es afectado por la presencia de la barrera puesto que los niveles no están distribuidos equiespaciadamente (se puede decir que persisten, en cierto grado, los dobletes).

Para energías bastante mayores, el espectro recupera la apariencia de un oscilador armónico aumentando la separación entre niveles, aún cuando la diferencia de energía entre niveles consecutivos no corresponde exactamente a las frecuencias fonónicas "desnudas" (es decir, a la frecuencia de vibración en ausencia de interacción spin-red).

En la figura 4.3 se ha mantenido la frecuencia ω , disminuyendo el parámetro elástico D en comparación a figura 4.2. Cualitativamente el espectro de energías es equivalente al caso anterior, diferenciándose en el menor número de niveles capturados. Esto último se debe al menor tamaño de la barrera. La figura 4.4 da cuenta del espectro de energías cuando se elige el valor crítico, D_{cr} , para el cual desaparece la barrera central. La distribución de los primeros niveles es bastante "anharmónica", pues se aparta sensiblemente del caso equiespaciado característico del oscilador armónico. La regularidad en este caso es mayor porque no existen niveles degenerados. Para estados muy excitados, la separación de niveles retoma el comportamiento del oscilador armónico tradicional.

El gráfico en la figura 4.5 muestra el mismo potencial adiabático de la figura 4.2, con la frecuencia aumentada al triple. La altura de la barrera central es

comparable a la energía del punto cero de las vibraciones y el único doblete existente en el interior del doble pozo corresponde a una vida media T_0 relativamente corta (i.e. un proceso de "tunneling" cada 4 oscilaciones de la red, aproximadamente). Las zonas en el entorno y sobre la cima de la barrera presentan un comportamiento fuertemente anarmónico, típico del doble pozo. En la figura 4.6 se ha usado el potencial adiabático con D_{cr} del tercer gráfico, aumentando la frecuencia al triple. El comportamiento cualitativo de la distribución de niveles es semejante al de la figura 4.4, apreciándose un aumento relativo de la "energía del punto cero".

Al inspeccionar en estos cinco gráficos la posición del estado fundamental, se concluye que la energía del punto cero de la cadena lineal con acoplamiento electrón-fonón es menor que la respectiva energía del punto cero asociada al caso sin acoplamiento (i.e. menor que $\frac{\omega}{2}$): *la barrera de potencial genera un suavizamiento de la frecuencia vibracional desnuda*. Este resultado era ya predecible a partir de relación (2.24); de hecho, tal expresión permite predecir una frecuencia "efectiva"

$$\bar{\omega} = \omega \sqrt{1 - 48g^2/(\omega\Delta)}, \text{ en el caso límite } \omega \rightarrow 0.$$

En la figura 4.7 se grafican las diferencias energías entre el estado fundamental E_0 y los niveles excitados tanto en la aproximación B-O como para las soluciones cuánticas, manteniendo la frecuencia constante y variando el parámetro D; la separación entre los resultados cuánticos y B-O es inferior a la resolución de la figura. Al aumentar D hasta valores inferiores a 0.058, se observa que la brecha

entre E_0 y los niveles superiores disminuye substancialmente. El mínimo de la curva $(E_2 - E_0)/w$ en $D = 0.058$ representa la abrupta modificación que sufre la separación entre los niveles E_2 y E_3 : para ese valor del parámetro D , el nivel E_2 es atrapado por la barrera central; un ulterior aumento de D hace disminuir ostensiblemente la brecha entre él y el nivel superior. Este fenómeno de captura de un nivel par se aprecia en la figura 4.3. La situación inversa, nivel impar atrapado por la cima de la barrera, se presenta para el nivel E_3 en la figura 4.7 y corresponde al mínimo de la curva $(E_3 - E_0)/w$ en $D = 0.065$. La débil pendiente de la curva hacia la derecha de 0.065, significa que la captura de un nivel impar no provoca alteraciones significativas en el espectro del sistema. Esto es bastante natural pues, para un nivel impar, la función de onda es básicamente nula ² en el centro de la barrera. Se observa, además, que al aumentar el valor de D , el estrechamiento entre las brechas de energías par - impar da origen a los dobletes. Esto último también se explica porque, al crecer D , la barrera central de V_{ad} se torna más maciza e impenetrable.

Soluciones con vibraciones cuantizadas y energías en la aproximación B-O se muestran en las figuras 4.8 y 4.9. Los niveles de energía cuánticos se han prolongado con línea punteada con el propósito de establecer la inmediata comparación con los cálculos B-O. Se puede apreciar que para la frecuencia usada en la

²Nos referimos a la componente dominante, $B_1 S = 0$ de la función de onda total

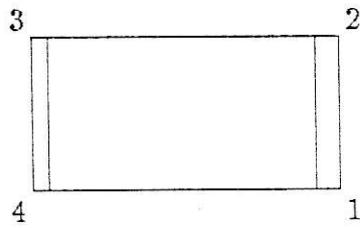
figura 4.8, la solución B-O coincide sensiblemente con el cálculo exacto. En cambio, al examinar la figura 4.9, se observa que las soluciones B-O difieren ligeramente de las soluciones cuánticas. En particular el estado base BO es algo menor que la energía fundamental exacta; esto concuerda con un resultado de Brattsev [27].

Por otro lado, la separación del primer doblete resulta mayor en el cálculo B-O en comparación al resultado cuántico exacto. Este resultado es bastante interesante, ya que contradice lo que se podría inferir ingenuamente; de hecho la solución de B-O es de naturaleza semi-clásica, lo que induciría a creer que ella tiende a minimizar efectos netamente cuánticos, como el "efecto tunel". ; Pero en realidad ocurre lo contrario ! Este hecho se puede explicar correctamente al tomar en cuenta la repulsión entre los niveles de energía asociados al primer y segundo potencial adiabático [18,28].

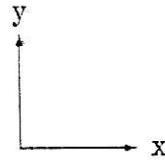
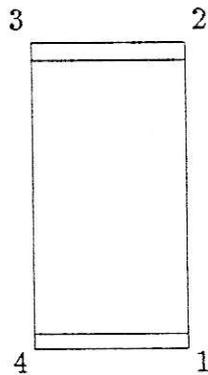
Para terminar, hacemos notar que la información gráfica adjunta corrobora algunos resultados bastante naturales:

-Manteniendo los restantes parámetros fijos, un aumento en $D = \frac{2g^2}{w}$ tiende a fomentar la distorsión de Peierls. En particular, un aumento en el acoplamiento electrón-fonón g , propende a generar o aumentar la magnitud de la onda de distorsión.

-Manteniendo los restantes parámetros fijos, una *reducción* de la frecuencia fonónica fomenta igualmente la distorsión de Peierls. Lo último significa que una red más "blanda" se distorsiona más fácilmente que una red más dura, cosa que es totalmente obvia intuitivamente.



(a)



(b)

Figura 4.1 : Distorsiones de Peierls en la cadena lineal de cuatro sitios con condiciones de borde periódicas.

(a) Enlaces en la dirección y .

(b) Enlaces en la dirección x .

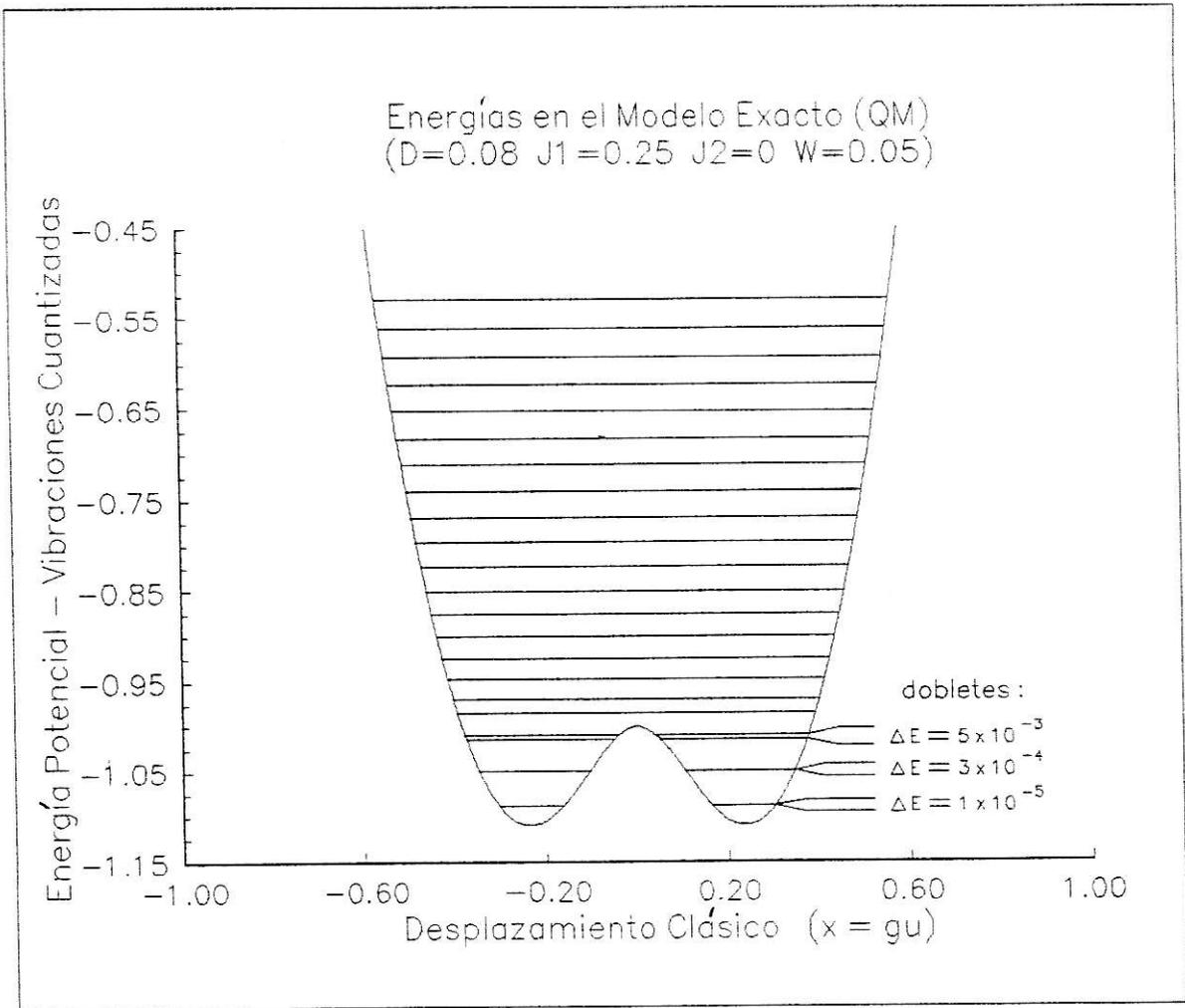


Figura 4.2 : Potencial adiabático y niveles de energía del sistema de cuatro spines con vibraciones cuantizadas. Los parámetros utilizados generan una barrera central cuya altura es aproximadamente tres veces el espaciado promedio de los niveles atrapados en el doble pozo. Se distinguen frecuencias efectivas distintas bajo y sobre la cima de la barrera.

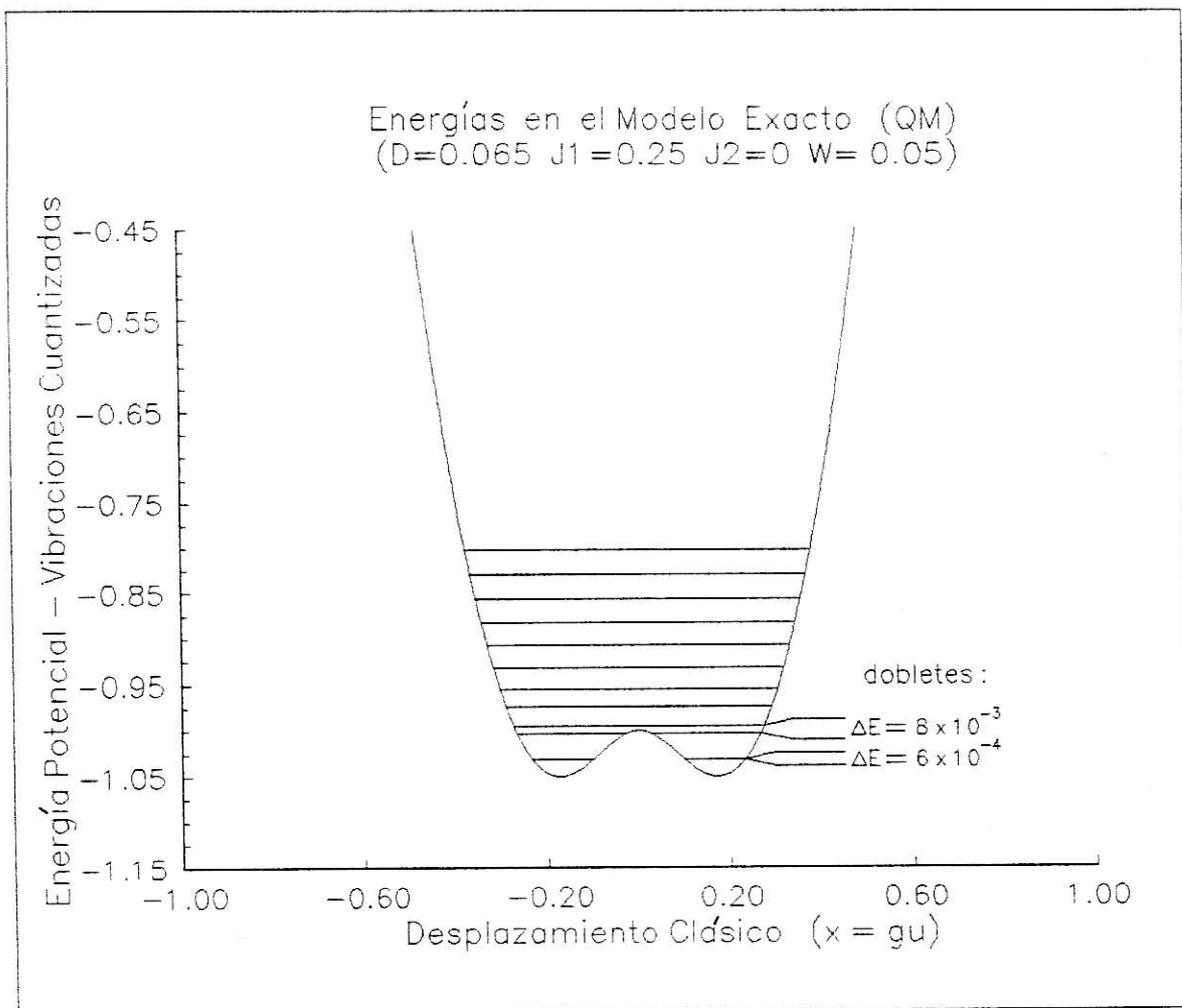


Figura 4.3 : Potencial adiabático y niveles de energía exactos de cadena lineal de cuatro spines. El sistema es estudiado con un D menor que en el gráfico anterior. Persiste el esquema de frecuencias efectivas distintas entre los niveles capturados por la barrera y los que están sobre ella.

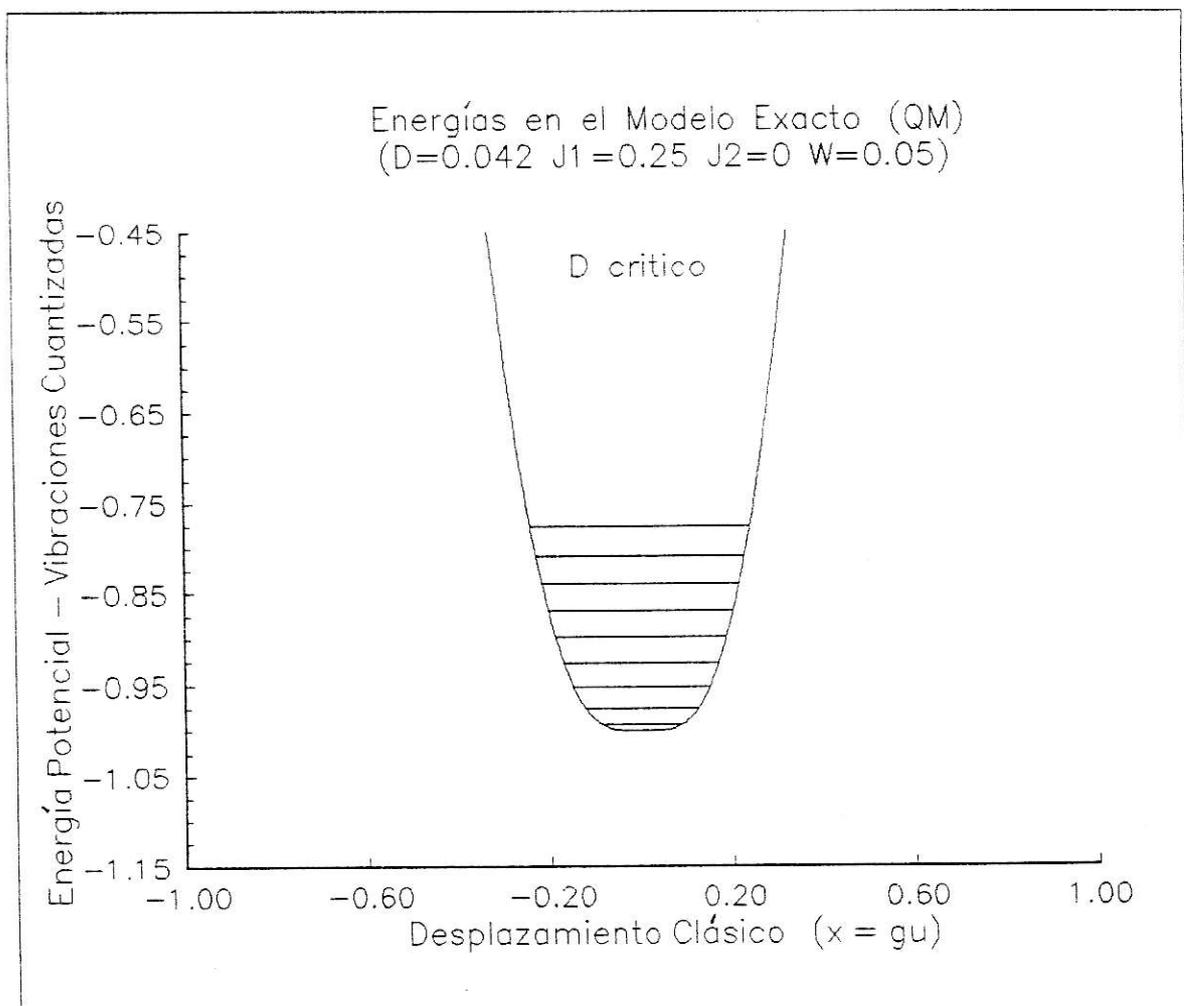


Figura 4.4 : Potencial adiabático y niveles de energía exactos del sistema de cuatro spines. El máximo D para el cual no existe barrera central perturba la separación entre los niveles.

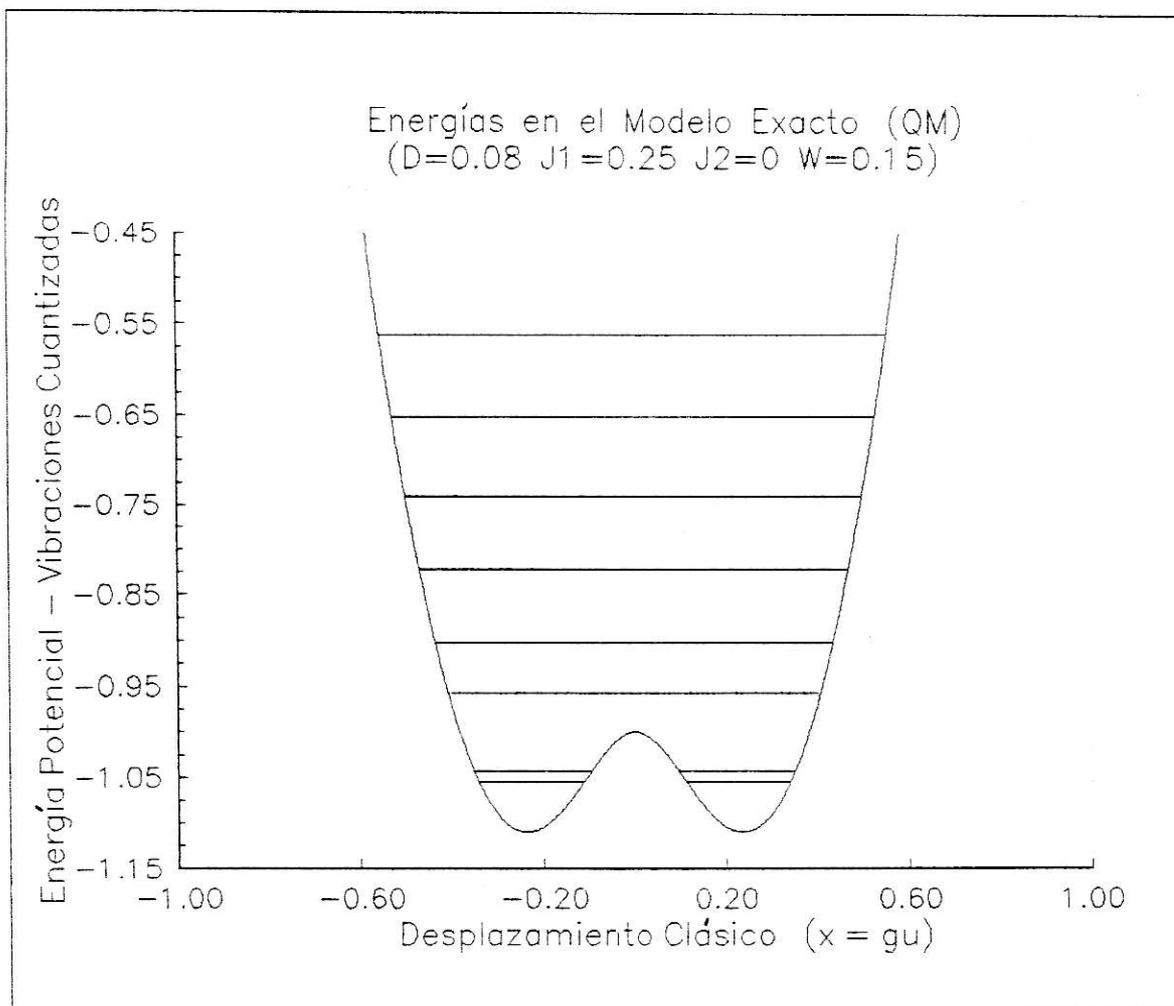


Figura 4.5 : Potencial adiabático y niveles de energía exactos del sistema de cuatro spines. La altura de la barrera es insuficiente para atrapar más de un doblete en el fondo del doble pozo.

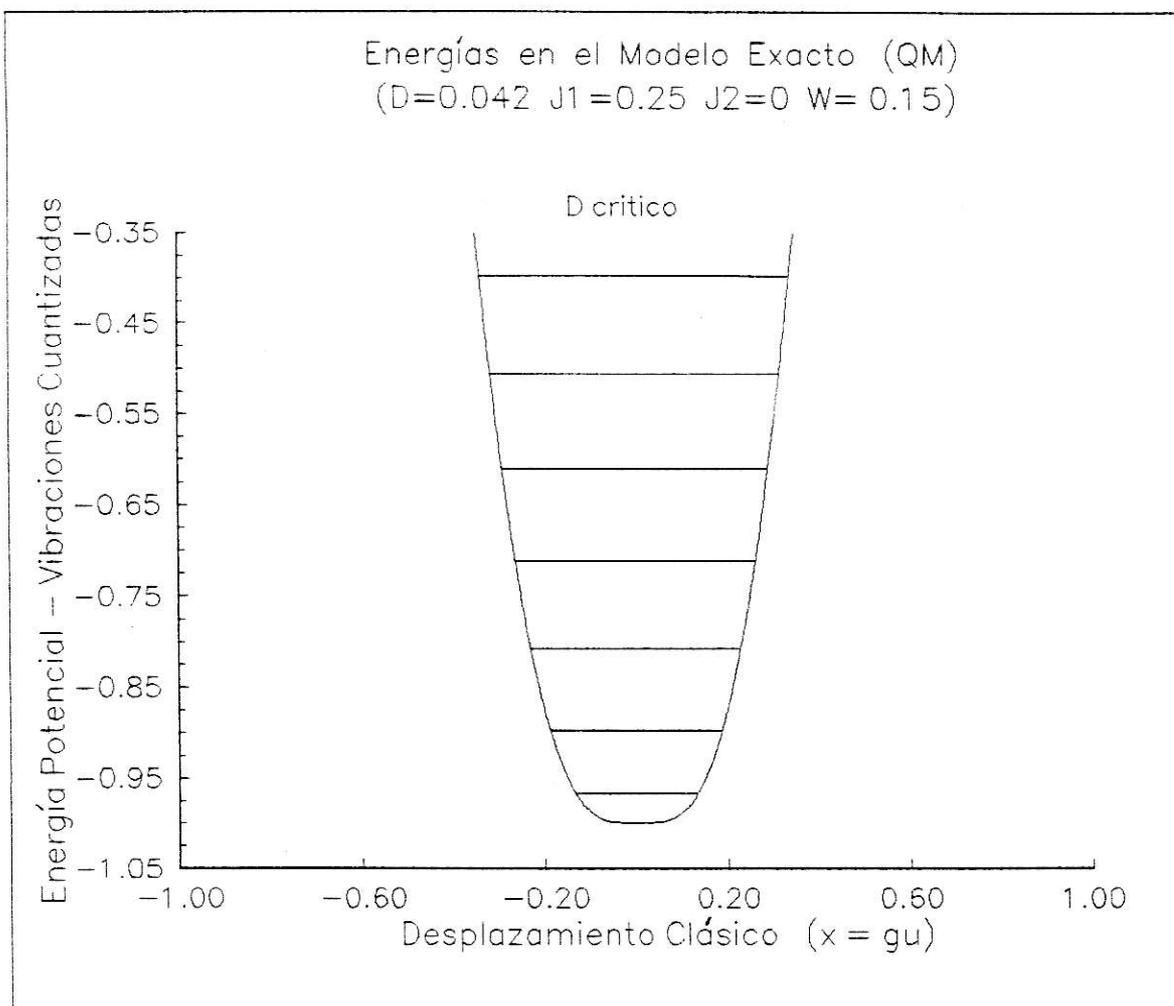


Figura 4.6 : Potencial adiabático y niveles de energía exactos. Al aumentar la frecuencia para el mismo $D_{crítico}$, la similitud con el espectro del oscilador armónico es más evidente.

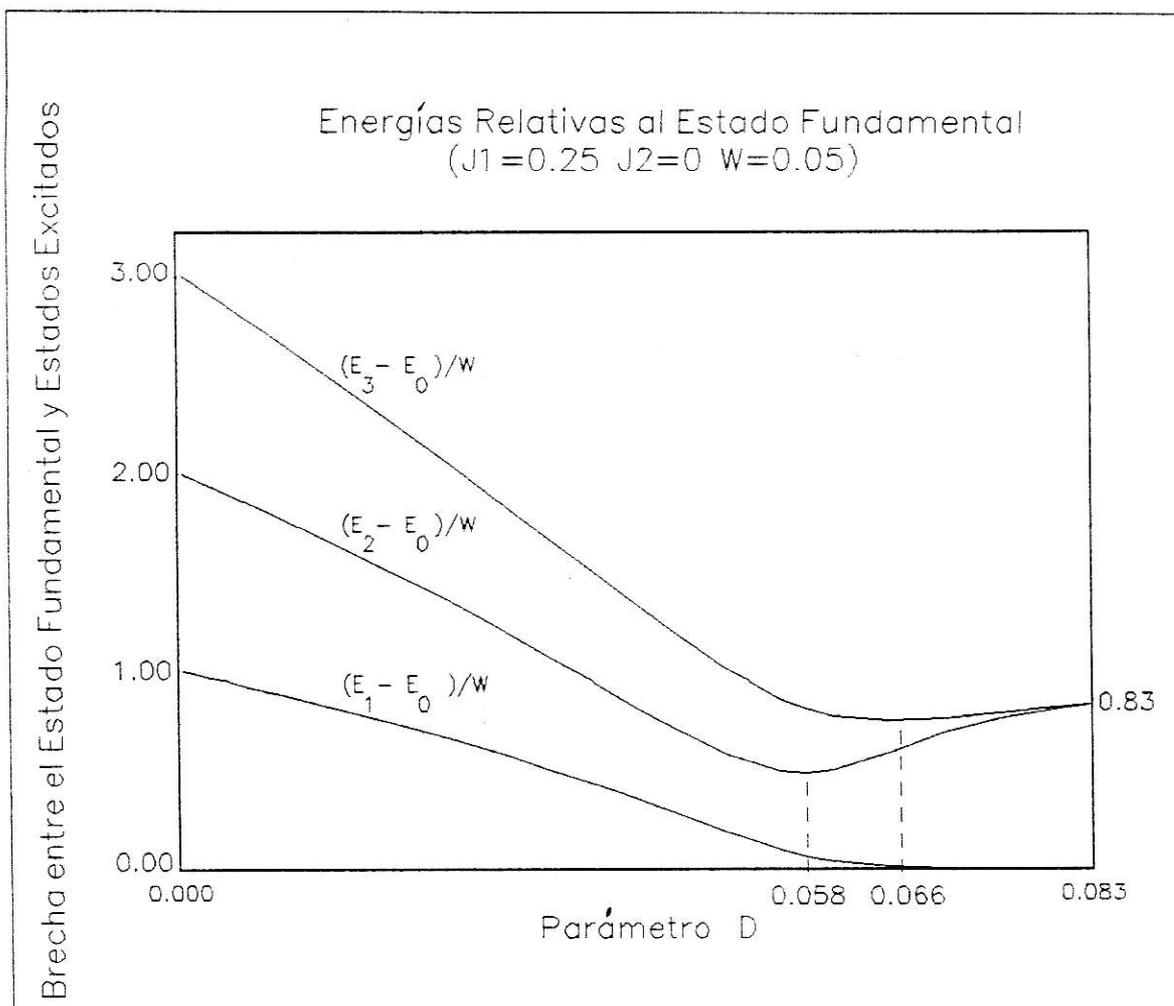


Figura 4.7 : Brecha de energías con vibraciones cuantizadas entre el estado fundamental y los primeros estados excitados de la cadena lineal de spines, en función del parámetro D. Se aprecia la formación de dobletes cuando D aumenta.

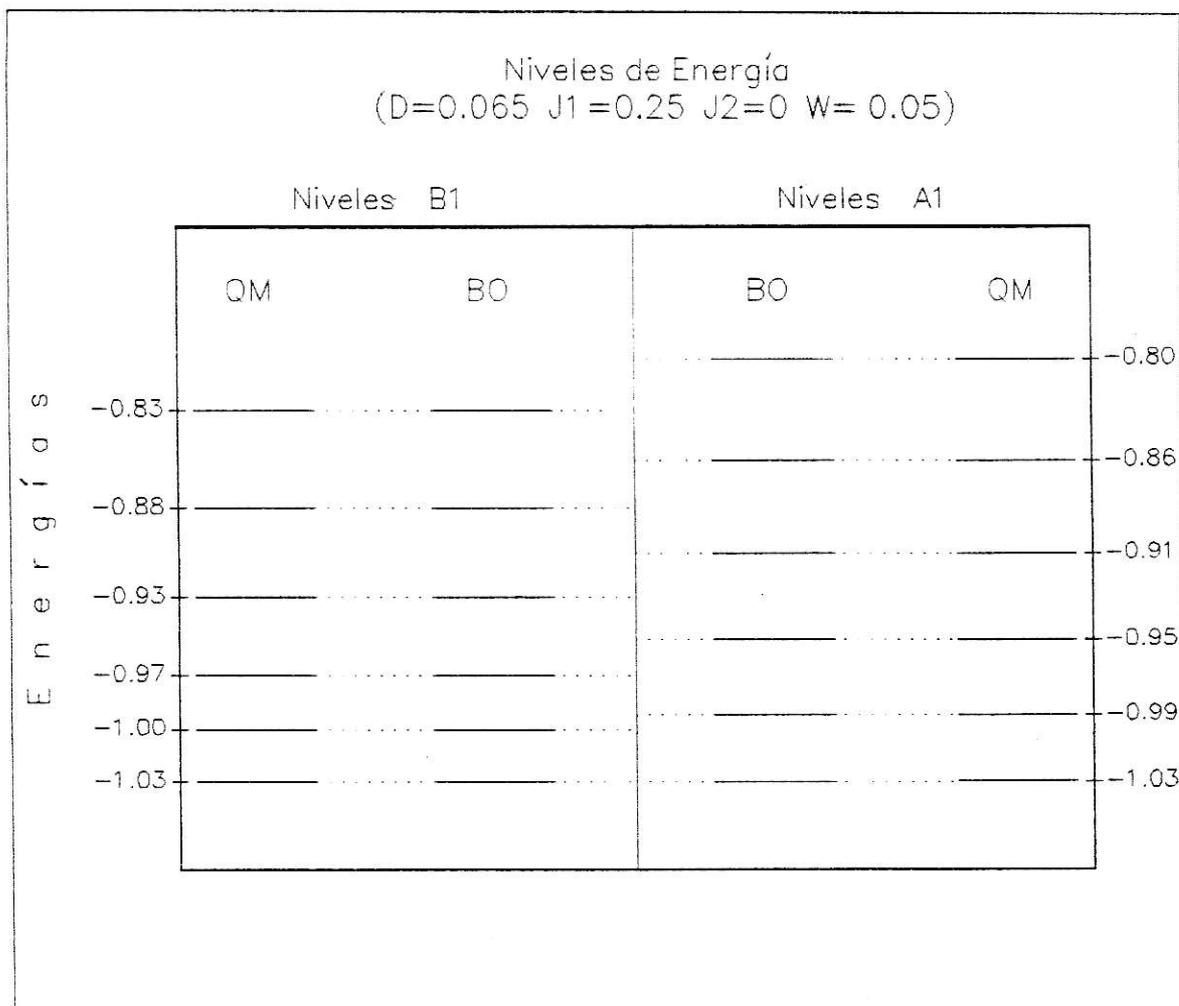


Figura 4.8 : Cuadro comparativo entre los niveles fonónicos (QM) y el espectro Born-Oppenheimer (BO) para el caso en que el singlete $\{E_0, E_1\}$ y nivel E_2 están en el doble pozo . El modelo BO muestra energías prácticamente iguales que las exactas.

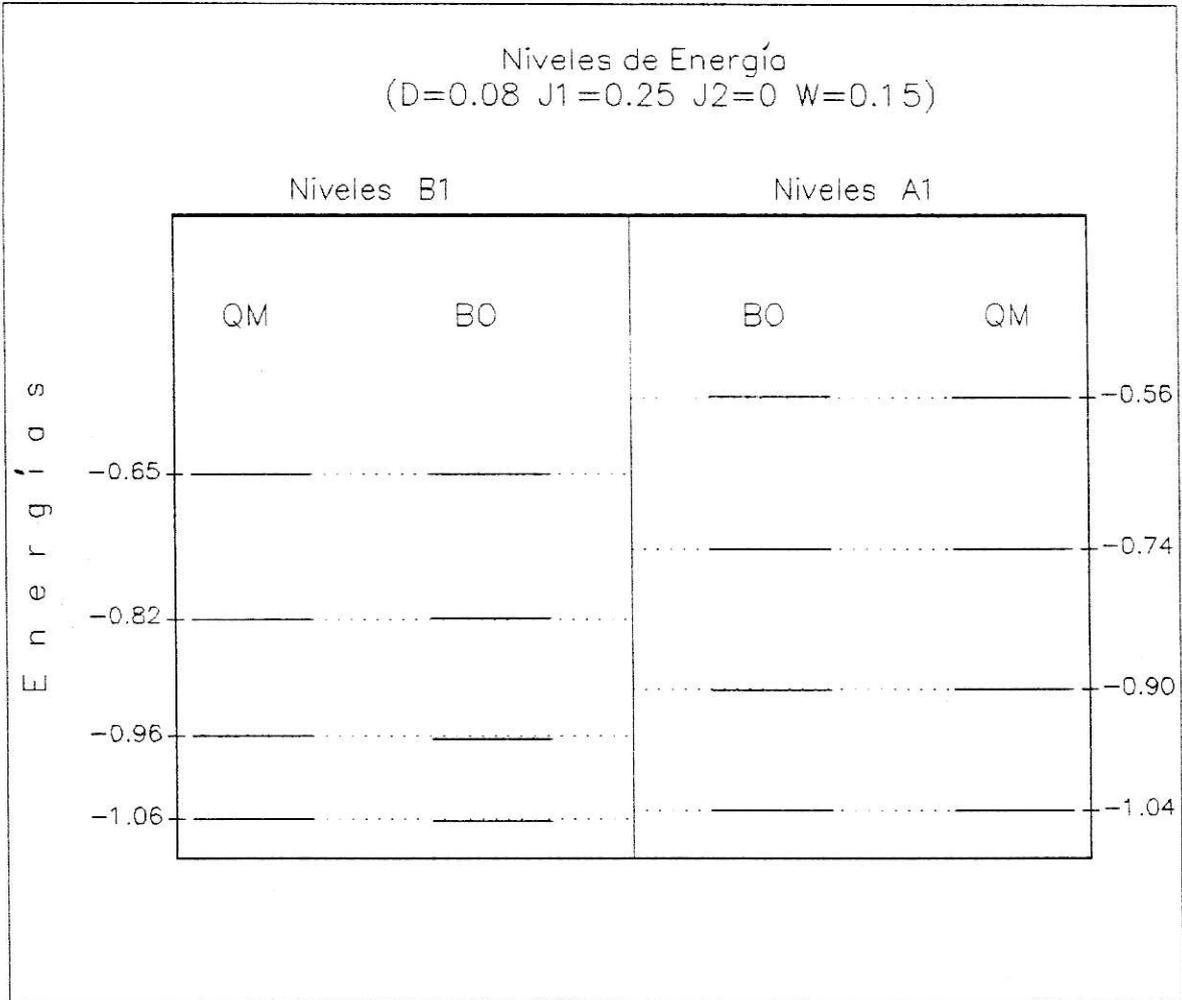


Figura 4.9 : Cuadro comparativo entre los niveles fonónicos (QM) y el espectro Born-Oppenheimer (BO) con el singlete $\{E_0, E_1\}$ en el doble pozo . El nivel fundamental BO está algo por debajo del estado base cuántico.

Capítulo 5

APÉNDICE

5.1 Operador de Permutación de Majorana

El operador de permutación de spines - operador de Majorana P_{ij} - permite intercambiar un par de spines $\vec{S}_i = \vec{S}_j$. Este operador se construye utilizando los autovalores $S(S + 1)$ del spin total $S^2 = (\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2$ y el signo $(-1)^{S-S_i-S_j}$ involucrado en el intercambio de los spines S_i y S_j (para spin $\frac{1}{2}$ hay cambio de signo sólo si $S = 0$).

Con el propósito de conectar el signo P_{ij} con los spines acoplados, se define

$$P_{ij} = \alpha + \beta(\vec{S}_i + \vec{S}_j)^2 \quad \alpha, \beta \text{ constantes por determinar} \quad (5.1)$$

$$= \alpha + \beta \vec{S}^2$$

$$= \alpha + \beta S(S + 1) \quad (5.2)$$

Para el caso $S_i = S_j = \frac{1}{2}$, el signo de la permutación se relaciona con el spin total a través de

$$P_{ij} = -(-1)^S \quad (5.3)$$

i.e., $P_{ij} = -1$ para singletes y $P_{ij} = +1$ para tripletes.

De (5.2) y (5.3), se verifica:

$$\alpha + \beta S(S + 1) = -(-1)^S$$

Reemplazando en esta expresión los valores 0 y 1 del spin total S , se tiene el sistema de ecuaciones:

$$\alpha = -1$$

$$\alpha + 2\beta = 1$$

Con los valores de α y β de este sistema, se obtiene en (5.1)

$$\begin{aligned} P_{ij} &= -1 + (S_i + S_j)^2 \\ &= -1 + S_i^2 + S_j^2 + 2S_i \cdot S_j \\ &= -1 + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2S_i \cdot S_j \end{aligned}$$

Entonces, el operador de permutación de spines tiene la forma

$$P_{ij} = 2S_i \cdot S_j + \frac{1}{2} \quad (5.4)$$

donde

$$P_{ij} \begin{bmatrix} \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \uparrow \\ \downarrow & \downarrow \end{bmatrix}_{ij} = \begin{bmatrix} \uparrow & \uparrow \\ \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow \end{bmatrix}_{ij}$$

5.2 Matrices Asociadas a Relaciones de Recurrencia

La ecuación (3.28) tiene la forma general

$$r_{n-2} X_{n-2} + s_n X_n + t_{n+2} X_{n+2} = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

Se ha definido

$$r_{n-2} = -6Dw \sqrt{n(n-1)} \beta_{n+1}$$

$$S_n = \alpha_n \beta_{n-1} \beta_{n+1} - 6Dw n \beta_{n+1} - 6Dw (n+1) \beta_{n-1}$$

$$t_{n+2} = -6Dw \sqrt{(n+1)(n+2)} \beta_{n-1}$$

con las restricciones:

$$r_{-2} = r_{-1} = 0 \quad y \quad \beta_{-1} \equiv 1$$

La relación (5.5) no mezcla variables con índices de distinta paridad, siendo necesario separar el espacio de soluciones en índices par e impar. En los respectivos subespacios, las expresiones de (5.5) para los tres primeros índices son:

i) $n = 0, 2, 4$

$$\left. \begin{aligned} S_0 X_0 + t_2 X_2 &= 0 \\ r_0 X_0 + S_2 X_2 + t_4 X_4 &= 0 \\ r_2 X_2 + S_4 X_4 + t_6 X_6 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Ecuación matricial asociada :

$$\begin{bmatrix} S_0 & t_2 & 0 & 0 \\ r_0 & S_2 & t_4 & 0 \\ 0 & r_2 & S_4 & t_6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_0 \\ X_2 \\ X_4 \\ X_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

ii) $n = 1, 3, 5$

$$\left. \begin{aligned} S_1 X_1 + t_3 X_3 &= 0 \\ r_1 X_1 + S_3 X_3 + t_5 X_5 &= 0 \\ r_3 X_3 + S_5 X_5 + t_7 X_7 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Forma matricial:

$$\begin{bmatrix} S_1 & t_3 & 0 & 0 \\ r_1 & S_3 & t_5 & 0 \\ 0 & r_3 & S_5 & t_7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_3 \\ X_5 \\ X_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

De esta manera, la representación matricial de (5.5) se obtiene al generalizar

(5.6) y (5.7) :

i) $n = 0, 2, 4, \dots$

$$\begin{bmatrix} S_0 & t_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ r_0 & S_2 & t_4 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & r_2 & S_4 & t_6 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & r_4 & S_6 & t_8 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \ddots & \ddots & t_\infty \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_0 \\ X_2 \\ X_4 \\ X_6 \\ X_8 \\ \vdots \\ X_\infty \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

ii) $n = 1, 3, 5, \dots$

$$\begin{bmatrix} S_1 & t_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ r_1 & S_3 & t_5 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & r_3 & S_5 & t_7 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & r_5 & S_7 & t_9 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \ddots & \ddots & t_\infty \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_3 \\ X_5 \\ X_7 \\ X_9 \\ \vdots \\ X_\infty \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

5.3 Efecto de una rotación C_4 sobre la coordenada fonónica X .

La coordenada espacial asociada a un fonón de momento $k \neq 0$ es

$$X_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{l=1}^N e^{ikl} X_l$$

donde X_l es la coordenada del ión "l". Para $N = 4$ y $k = \pi$ (nuestro caso de interés) se tiene

$$X \equiv -X_\pi = \frac{1}{2}[X_1 - X_2 + X_3 - X_4]$$

Naturalmente

$$C_4 X C_4^{-1} = \frac{1}{2}[X_2 - X_3 + X_4 - X_1] = -X$$

mientras que

$$\sigma_{\nu x} X \sigma_{\nu x} = X$$

como resulta patente de figura 4.1, que muestra distorsiones de la red del tipo X_π .

Estos dos resultados permiten identificar el operador $X = a + a^\dagger$ con la R.I. B_1 (ver tabla de caracteres de C_{4v}).

El hecho que $[X, P_x] = i$ asegura que, también $C_4 P_x C_4^{-1} = -P_x$, $\sigma_{\nu x} P_x \sigma_{\nu x} = +P_x$, de modo que también P_x pertenece a la R.I. B_1 . De relación (3.1) resulta ahora claro que tanto a como a^\dagger pertenecen a la R.I. B_1 .

REFERENCIAS

- [1] H.P. Werner, J.U. von Schültz, R.H. Kremer *et al.* *Solid State Comm.* **69**, 1127 (1989).
- [2] R. Bocio “*Organic Superconductors: Spectroscopic Outlook*”; SMR.565-14 Adriatic Conference on “Open Problems in Strongly Interacting Electron Systems” (9-12 july 1991).
- [3] P.A. Lee, T. Rice and P.W. Anderson; *Phys. Rev. Letts.* **31**, 462 (1973)
- [4] H. Puff; *Physica Status Sol. (b)* **107**, 543 (1981)
- [5] J. Hirsch and E. Fradklin; *Phys. Rev. Letts.* **49** , 402 (1982)
- [6] J. Hirsch; *Phys. Rev. Letts.* **51**, 296 (1983)
- [7] G.D. Mahan, *Many Particles Physics*, p.49 (Plenum Press, New York, 1981)
- [8] Y. R. Wang; *Phys.Rev. B* **43**, 3786 (1991)
- [9] J.M. Ziman “*Principles of the Theory of Solids*”, Cambridge University Press (1972)
- [10] M. Marchand, A. Caillé y R. Pépin; *Phys. Rev B* **34**, 4710 (1986).

- [11] E. Gagliano, C. Proetto and C. Balseiro *Phys. Rev B* **36**, 2257 (1987)
- [12] I.S. Jacobs, D.E. Prober, J.C. Bonner et al.; *Phys. Rev B* **14**, 3036 (1976).
- [13] S. Kivelson and D.E. Heim *Phys. Rev B* **26**, 4278 (1982) see also S. Kivelson *Phys. Rev B* **28**, 2653 (1983)
- [14] J. Rössler and D. Gottlieb *Journal of Physics, Condensed Matter* **2**, 3723–3735 (1990).
- [15] J. Hirsch and M. Grabowski; *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1713 (1984)
- [16] W. Schmidt and M. Schreiber, *Z. Phys.* **B62**, 423 (1986).
- [17] L. Falicov and C. Proetto *Phys. Rev B* **39**, 7545 (1989)
- [18] M. Cardenas, D. Gottlieb and J. Rössler; “Exact and Adiabatic Solutions for a Spinless Peierls–Hubbard model in a Finite Cluster”; Submitted to *Physical Review B* (1991).
- [19] K. A. Chao, J. Spálek y A. M. Oles *Phys. Rev. B* **18**, 3453 (1978)
- [20] W. Gasser & E. Heiner; *Phys. Stat. Sol. (b)* **103**, 659 (1981).
- [21] J.H. Hicks and J. Tinka Gammel *Phys. Rev. B* **37**, 6315 (1988)
- [22] J. Rössler; B. Fernández & M. Kiwi *Phys. Rev B* **24**, 5299 (1981)
- [23] J. E. Hirsch y D. J. Scalapino *Phys. Rev. B* **29**, 5554 (1984) y *Phys. Rev. B* **27**, 7169 (1983).

- [24] C. Kittel; Introduction to Solid State Physics (cap. 16), John Wiley & Sons, Inc., New York (1971)
- [25] M. Tinkham; Group Theory and Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1964).
- [26] R.F. Peierls, Quantum Theory of Solids (cap. 5); Oxford University Press, London (1955).
- [27] V.S. Brattsev; *Soviet Physics Doklady* 10; 44 (1965); ver también S. Epstein, *Jour. of Chemical Physics* 44, 836 (1966)
- [28] M. Elgueta, C. Esparza and J. Rössler; "The Effect of Finite Ionic Mass in the Peierls-Heisenberg Model; a Finite Cluster Study"; Submitted to *Jour. of Physics; Condensed Matter* (1992).