

UNIVERSIDAD DE CHILE

TRANSICIONES DE FASE Y CORRELACION  
ESPACIAL DE ESTADOS LOCALIZADOS EN  
EL MODELO DE FALICOV-RAMIREZ-KIMBALL.

DEPARTAMENTO DE FISICA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
BASICAS Y FARMACEUTICAS

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
BASICAS Y FARMACEUTICAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA

UCH-FC

MAG-F

L43A

c. 1

TRANSICIONES DE FASE Y CORRELACION  
ESPACIAL DE ESTADOS LOCALIZADOS EN  
EL MODELO DE FALICOV-RAMIREZ-KIMBALL.

Tesis para Optar al Grado de  
Magister en Ciencias Físicas

EDMUNDO LAZO NUÑEZ

Marzo 1982

PATROCINANTE : Sr. Jaime Rössler Bonzi

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER

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

Edmundo Lazo Núñez

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Física.

Patrocinante de Tesis

Sr. Jaime Rössler



Comisión Informante de Tesis

Srta. Mónica Hernández

*M. Hernández Magoske*

Dr. Rodrigo Ferrer

*Rodrigo Ferrer*

Dr. David Gottlieb

*David Gottlieb*

Sr. Luis Moraga

*Luis Moraga*

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
BASICAS Y FARMACEUTICAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA

TRANSICIONES DE FASE Y CORRELACION  
ESPACIAL DE ESTADOS LOCALIZADOS EN  
EL MODELO DE FALICOV-RAMIREZ-KIMBALL

Tesis para Optar al Grado de  
Magister en Ciencias Físicas

EDMUNDO LAZO NUÑEZ

Marzo 1982

PATROCINANTE: Sr. Jaime Rössler Bonsi

"Te romperás los zapatos en el  
camino pero crecerás en la --  
marcha"

## A G R A D E C I M I E N T O S

Sin duda alguna, la deuda con el Profesor Jaime Rössler B. es inmensamente grande, no solo por la ayuda prestada en este trabajo, sino también por su gran paciencia para guiarme a través del estudio de la Física.

## R E S U M E N (\*)

Este trabajo consiste básicamente en el estudio del Hamiltoniano de Falicov-Ramirez-Kimball (F.R.K.) usando la aproximación de Caron-Pratt para un "cúmulo" de dos átomos. Para ello se divide el cristal en celdas idénticas, cada una conteniendo un número igual de iones y luego se reemplaza el Hamiltoniano de F.R.K. por otro que puede ser escrito como una suma de Hamiltonianos, cada uno de ellos correspondientes a una de las celdas del cristal. Esto se consigue reemplazando el operador que transfiere electrones de una celda a otra, por otro operador que simula esto, mediante la creación y aniquilación espontánea de electrones en cada celda.

Se encuentra que el sistema puede realizar transiciones de primer y segundo orden entre las fases aisladora y metálica en función de los parámetros característicos del Hamiltoniano de F.R.K. y de un parámetro de orden  $\Delta$  que proviene de la aproximación de Caron-Pratt.

(\*) Una versión más condensada del presente trabajo ha sido publicada en *Physica Status Solidi*(b) 108, N° 2, págs. 341-350 (1981); autores E. Lazo, J. Rössler y L. Moraga.

## INDICE DE MATERIAS

- : INTRODUCCION
- CAPITULO 1 : La Aproximación de Caron-Pratt
- CAPITULO 2 : El Cúmulo de Dos Atomos
- CAPITULO 3 : Resultados
  - 3.1 : Soluciones Aisladoras y Metálicas
    - 3.1.1 : Soluciones Aisladoras
    - 3.1.2 : Soluciones Metálicas
  - 3.2 : Transiciones de Fase Paramétricas
  - 3.3 : Correlación Espacial Interiónica
  - 3.4 : Comparación de Resultados para Cúmulos de Uno y Dos Atomos.
    - 3.4.1 : Soluciones Aisladoras
    - 3.4.2 : Soluciones Metálicas
  - 3.5 : Quiebre de la Simetría Electrón-Hueco
- CAPITULO 4 : Resumen y Conclusiones
- APENDICE A : Condición para que  $F_0$  sea un Extremal
- APENDICE B : Representación Matricial de los Subespacios *H<sub>n</sub>*



APENDICE C : Procedimiento General para Obtener un  
Autoestado del Hamiltoniano.  $\hat{h}$  .

APENDICE D : Relación entre  $\Delta$  y el número de Elec-  
trones por sitio.

APENDICE E : Simetría de Inversión Electrón-Hueco.

-----

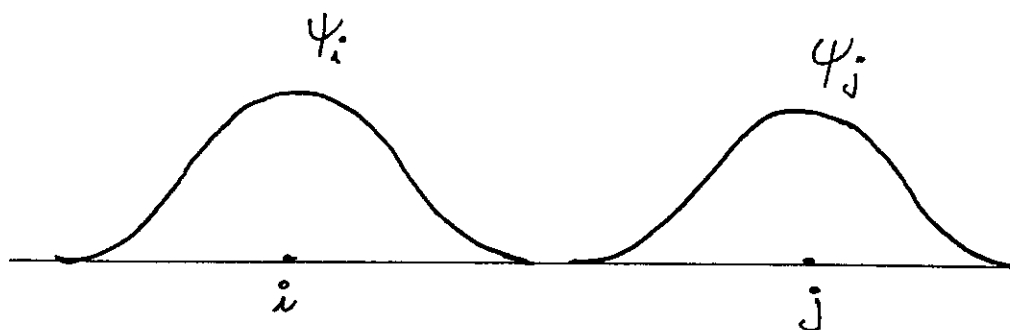
## I N T R O D U C C I O N

Las propiedades electrónicas de los sistemas que - contienen elementos de tierras raras, y en algunos casos - elementos de transición, son bastante peculiares en comparación con otros sistemas que contienen metales "normales" (Al, Zn, Na, ...). Básicamente, los sistemas del primer - tipo se caracterizan por tener una alta correlación elec-- trónica intra-atómica, contrariamente con lo que ocurre -- con los segundos. Precisemos un poco el concepto de corre-- lación electrónica intra-atómica; por fijar ideas compare-- mos los casos del Na y Gd (Configuraciones Electrónicas  $3S^1$  y  $4f^7$  respectivamente). En el primer caso (Na) tendremos un estado fundamental que, expresado en una base de Wannier, corresponderá a una superposición de diversas configuracio-- nes electrónicas, existiendo en cada una de ellas átomos - en estado  $3S^{*0}$ ,  $3S^{*1}$  y  $3S^{*2}$  (esto es, con cargas positivas, neutras y negativas respectivamente; acá  $3S^*$  representa el estado de Wannier que deriva del estado atómico  $3S$  ). Contrariamente, en el caso del Gd sólo estará presente la - configuración  $4f^7$ , pues la configuración  $4f^8$  es altamen-- te inconveniente debido a la alta repulsión Coulombiana --- / electrón-electrón, mientras que el proceso de ionización  $4f^7 \rightarrow 4f^6$  requiere de una gran cantidad de energía, que de ningún modo puede ser aportada por la energía de deslo-- calización de los electrones f .

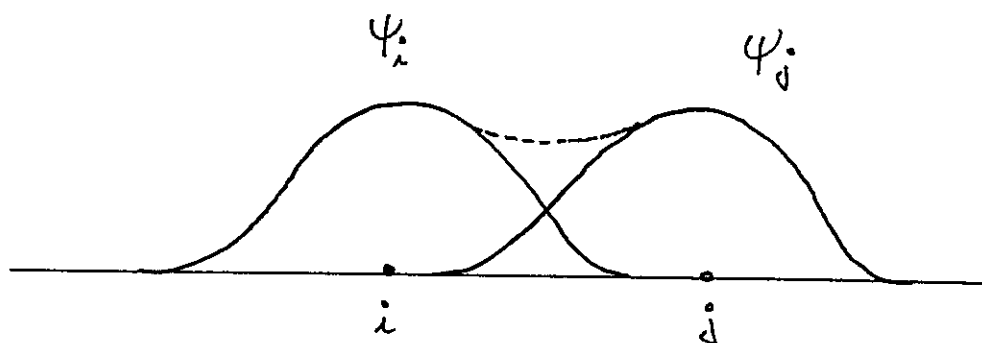
La diferencia entre el Na y el Gd está en el gran diámetro de la función atómica  $3s$  del Na en relación a la función  $4f$  del Gd, pues la energía de deslocalización es mucho más importante para estados de Wannier que se traslapen fuertemente al estar en sitios vecinos que cuando el traslape es débil (ver Fig. 1). Por otro lado la repulsión Coulombiana entre dos estados de Wannier en el mismo átomo es mayor si tales estados tienen un menor diámetro. De este modo los dos factores recién mencionados, deslocalización y repulsión intra-atómica, apuntan a estabilizar una única configuración iónica en el caso del Gd; mientras que resulta energéticamente más conveniente la superposición de las configuraciones  $3s^0$ ,  $3s^1$  y  $3s^2$  en el caso del Na.

La discusión anterior no implica que los elementos de tierras raras o sus compuestos no puedan tener comportamiento metálico, puesto que sus electrones externos (de tipo  $s$  y  $d$ ) pueden formar una banda de conducción semillena. Asimismo pueden ceder 1 ó 2 electrones  $f$ , de la configuración de átomos aislados, a la banda de conducción cuando tales átomos se integran para formar un sólido; sin embargo, queremos enfatizar que en este último caso los electrones pierden su carácter  $f$ , tornándose eventualmente en electrones  $s$  ó  $d$  y, por tanto, con una alta energía de deslocalización.

La mayoría de los sistemas de tierras raras presentan una valencia +3, pero algunos de los elementos que se encuentran al comienzo, al medio y al final de la serie presentan valencias +2 y +4. Al comienzo de la serie encontramos por ejemplo al Ce, cuya valencia nominal +3 lleva a la configuración electrónica  $4f^1$  pero como la carga nuclear -



a) funciones con poco traslape y baja energía de deslocalización.



b) funciones con bastante traslape y alta energía de deslocalización (La línea punteada representa  $(\psi_i + \psi_j)$  )

FIGURA 1

que excede a la última capa llena es pequeña,  $4\bar{e}$ , la energía de ligazón del único electrón  $4f$  no es muy grande, y así bajo condiciones especiales (altas presiones  $\sim 10$  Kbar) éste pasa a la banda de conducción; en tal caso el Ce muestra valencia +4 y configuración electrónica  $4f^0$  (Kiwi, Ramirez, 1972). Avancemos en la serie de los lantánidos aumentando la carga nuclear  $Z$ , y pongamos  $\Delta Z = Z - Z_{La} = Z - 57$ . Para  $\Delta Z = 3$  ó  $4$  (Pr ó Nd respectivamente) ya ha subido lo suficiente la carga nuclear, y por ende la energía de cohesión de los electrones  $4f$ , estabilizándose completamente la configuración electrónica  $4f^n$ ; acá  $n = \Delta Z$ . Para


$\Delta Z = 5$  ó  $6$  (caso del Sm y Eu respectivamente) ya no sólo es estable la configuración  $4f^n$ ,  $n = \Delta Z$ , sino que incluso se hace competitiva la configuración  $4f^{n+1}$  esto es, se hacen competitivas las valencias +3 (configuración  $4f^n$ ) y +2 (configuración  $4f^{n+1}$ ). Como antes se explicó esto se debe al aumento de la energía de cohesión de un electrón  $4f$ ; a lo anterior debemos sumar que todavía es posible disponer los  $n$  electrones  $f$  en un estado colectivo completamente antisimétrico al intercambio de posiciones, lo cual permite eludir en gran medida la repulsión electrón-electrón. Siendo 7 la degeneración orbital de un electrón  $f$  ( $l = 3$ ), es posible construir estados colectivos totalmente antisimétricos al intercambio de posiciones sólo para las configuraciones  $4f^n$  con  $n \leq 7$ . Al pasarse a la configuración  $4f^8$ , caso del Tb con valencia +3, la repulsión electrón-electrón se hace importante, desestabilizándose esta configuración y ella -- se hace competitiva con la  $4f^7$  (la que representa valencia +4 para el Tb). Para  $\Delta Z \geq 9$  se vuelve a estabilizar la configuración  $4f^n$ ,  $n = \Delta Z$ , haciéndose incluso competitiva con la configuración  $4f^{n+1}$  si  $n = 12, 13$ ; igual que antes este hecho se explica por el aumento de energía de cohesión electrónica con el aumento de la carga nuclear, au-

mento que ya supera con creces a la repulsión electrón-elec-  
trón. En la Fig. 2 se describe el estado fundamental de al-  
gunas configuraciones peculiares  $4f^n$  en término de los mol-  
des de Young asociados y los correspondientes valores de es-  
pín (S), momento orbital (L) y momento total (J) colectivos  
(Ver más detalles en Hammermesh, Landau y Lifshitz).


Como estamos analizando electrones  $f$ , esto es elec-  
tronos con momento orbital individual  $\ell = 3$ , se tiene que -  
existen 7 proyecciones del momentum angular, por lo tanto -  
el largo máximo de una columna es de 7 celdillas. Una colum-  
na corresponde a una función electrónica completamente anti-  
simétrica al intercambio de posiciones de dos electrones; -  
en cambio dos celdas en la misma fila representan la sime-  
trización de la función de onda ante el intercambio de dos  
posiciones electrónicas.

Además podemos decir que ciertos diagramas son equi-  
valentes, en cuanto a la información de momentum angular or-  
bital que contienen, no así respecto a la información de es-  
pín, por ejemplo: en el Sm :  $4f^5$  vemos que su diagrama de  
Young es equivalente con Pr :  $4f^2$  respecto al momentum angu-  
lar, en ambos casos  $L = 5$ , pero no así respecto al espín to-  
tal,  $5/2$  para el Sm y  $1$  para el Gd; el espín total se ob-  
tiene a través de la fórmula  $S = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2}$ , donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$   
son las longitudes de las columna 1 y 2 del molde de Young.

El momento angular total J se obtiene del siguiente  
modo a)  $J = |L - S|$  si el número de electrones es menor o --  
igual que  $\frac{n}{2}$ , donde n es el máximo de electrones permitidos  
en la capa. (n = 14 para la capa correspondiente a tierras  
raras)

Ce :  $4f^1$  Diagrama de Young Asociado 

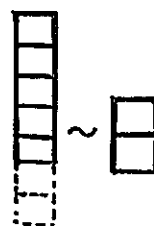
$$L = 3, S = 1/2, J = 5/2 : {}^2F_{5/2}$$

Pr :  $4f^2$  Diagrama de Young Asociado 

$$L = 5, S = 1, J = 4 : {}^3H_4$$

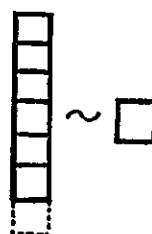
Sm : En Configuración  $4f^5$

$$L = 5, S = 5/2, J = 5/2 : {}^6H_{5/2}$$



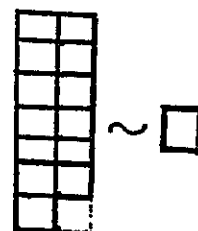
Sm : En Configuración  $4f^6$

$$L = 3, S = 3, J = 0 : {}^7F_0$$



Yb :  $4f^{13}$  Diagrama de Young Asociado

$$L = 3, S = 1/2, J = 7/2 : {}^2F_{7/2}$$



En esta figura se muestran algunos moldes de Young correspondientes al estado de mínima energía para algunas configuraciones electrónicas de 4 elementos de tierras raras. Acá  $L$  representa el momento orbital total,  $S$  el espín total y  $J$  el momento angular total del átomo.

FIGURA 2

b)  $J = L + S$  si el número de electrones es mayor que  $\frac{n}{2}$ .

La estructura electrónica "colectiva" (i. e. asociada a los números cuánticos colectivos L, S, J) se suele denotar en la forma  $^{(2S+1)}L_J$ , donde L (momentum angular total) se representa por una letra mayúscula según la siguiente correspondencia.

L =	0	1	2	3	4	5	6	7
	S	P	D	F	G	H	I	K

Cuando los elementos de tierras raras forman compuestos con otros elementos de la tabla periódica aparece un sinnúmero de propiedades y comportamientos muy interesantes, entre los que cabe distinguir la "transición metal-aislador" y los estados de "valencia mixta". Precisemos el concepto de "valencia mixta"; como antes dijimos, algunos elementos de tierras raras anómalas (por ejemplo el Samario) se presentan con diferentes estados de valencias según el compuesto y las condiciones externas (+2 en el Sm Te a presión atmosférica y sin dopado y +3 en el Sm Sb; Campagna y colaboradores, 1974); sin embargo esto no representa un estado de valencia mixta. Tampoco representa un estado de valencia mixta la presencia simultánea de iones en distintos estados de valencia (por ejemplo +2 y +3 en el  $Fe_3O_4$  y tal vez en el  $Sm_3S_4$ ; Varma 1976) ocupando sitios cristalinos no equivalentes; en general los dos estados de valencia forman una superestructura.

El estado de valencia mixta consiste en la coexistencia de las configuraciones  $4f^n$  y  $4f^{n+1}$  ( $4f^5$  y  $4f^6$ , en el caso del Sm S a alta presión) en sitios es-



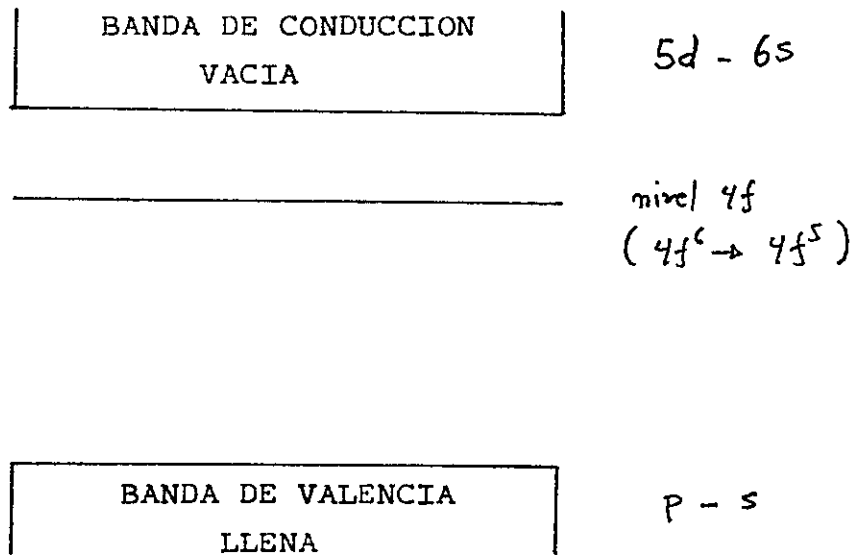
parcialmente equivalentes, o mejor aún, en el mismo sitio - en el sentido de superposición cuántica (Gonçalves Da Silva, Falicov 1976). Por ejemplo, las propiedades magnéticas del Sm S en estado de valencia mixta no corresponden a una mera aleación de  $\text{Sm}^{+2}$  y  $\text{Sm}^{+3}$ , pues el  $\text{Sm}^{+3}$  es un ión magnético (Ver tabla 1) y a pesar de esto el compuesto muestra una susceptibilidad de Curie-Weiss hasta temperaturas del orden de  $100^\circ\text{K}$  y para temperaturas más bajas se hace casi constante, sin que por ello se pase a un estado antiferromagnético (Maple & Wohlleben 1971).

Por fijar ideas, limitemonos al caso del Sm S; la energía de ionización para pasar del  $\text{Sm}^{+2}$  a  $\text{Sm}^{+3}$  depende críticamente del parámetro de red, haciéndose menor a medida que éste disminuye. Es por esto que el Sm S sometido a presiones o a dopaje con otros elementos de tierras raras de menor radio iónico (lo cual reduce el parámetro de red, al igual que la presión) sufre un cambio en sus propiedades físicas pasando de un estado semiconductor a un estado metálico, como se puede ver a través de cambios de volumen, resistividad y reflectividad óptica (Varma 1976 y referencias allí citadas).

Al formarse el Sm S, los 2 electrones externos (s) del Sm, más los 4 electrones (p) del S, pasan a formar la banda de valencia que es la que determina las propiedades pseudodireccionales del enlace  $\text{Sm}-\text{S}$  entre otras cosas. Estos 6 electrones llenan completamente la banda de valencia, quedando totalmente vacía la banda de conducción; así el Sm S es un aislador para la configuración  $\text{Sm}^{+2}$ .

A su vez, el nivel  $5d$  del  $\text{Sm}^{+2}$  se transforma en una banda, hibridizándose en dicho proceso con la banda  $6s$  del  $\text{Sm}^{+2}$  y casi sin intervención de los niveles del S, formando así la llamada banda de conducción (vacía); sin embargo el nivel  $4f^6$  del  $\text{Sm}^{+2}$  no forma parte de esta banda, pues queda casi sin alteración, debido a los efectos de correlación antes mencionados. En la Fig. 3 se muestra un esquema de la situación final del Sm S en el estado semiconductor.

FIGURA 3



#### Esquema de Bandas del Sm S en el estado Semiconductor

De acuerdo a lo anterior, la presencia de electrones en la banda de conducción (: estado metálico) está asociada a la existencia de iones  $\text{Sm}^{+3}(4f^5)$  en el SmS; tales iones empiezan a aparecer cuando la energía de ionización  $\text{Sm}^{+2} \rightarrow \text{Sm}^{+3}$  ha bajado suficientemente por efecto de la presión o dopaje. En lo que sigue llamaremos "banda d" a la banda de conducción.

Elemento	$2^+$	Configuración $3^+$	Electrónica $4^+$
La		$4f^0( {}^1S_0 )$	
Ce		$4f^1( {}^2F_{5/2} )$	$4f^0( {}^1S_0 )$
Pr		$4f^2( {}^3H_4 )$	$4f^1( {}^2F_{5/2} )$
Nd		$4f^3( {}^4I_{9/2} )$	
Pm		$4f^4( {}^5I_4 )$	
Sm	$4f^6( {}^7F_0 )$	$4f^5( {}^6H_{5/2} )$	
Eu	$4f^7( {}^8S_{7/2} )$	$4f^6( {}^7F_0 )$	
Gd		$4f^7( {}^8S_{7/2} )$	
Tb		$4f^8( {}^7F_6 )$	$4f^7( {}^8S_{7/2} )$
Dy		$4f^9( {}^6H_{15/2} )$	
Ho		$4f^{10}( {}^5I_8 )$	
Er		$4f^{11}( {}^4I_{15/2} )$	
Tm	$4f^{13}( {}^2F_{7/2} )$	$4f^{12}( {}^3H_6 )$	
Yb	$4f^{14}( {}^1S_0 )$	$4f^{13}( {}^2F_{7/2} )$	
Lu		$4f^{14}( {}^1S_0 )$	

Configuración Electrónica de los estados de oxidación de los elementos de Tierras Raras.

T A B L A 1

Para explicar el comportamiento observado en los materiales en estado de valencia mixta usaremos el siguiente Hamiltoniano, escrito en una forma muy apropiada al lenguaje de la discusión anterior:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\vec{L}} E(4f^6, {}^7F_0) |4f^6, \vec{L}\rangle \langle 4f^6, \vec{L}| + \\
 & + \sum_{\vec{L}, \eta = -5/2}^{\eta = 5/2} E(4f^5, {}^6H_{5/2}) |4f^5, \vec{L}, \eta\rangle \langle 4f^5, \vec{L}, \eta| + \\
 & + \sum_{\vec{L}, \vec{k}, \sigma} t_{\vec{k}} d_{\vec{L}, \sigma}^{\dagger} d_{\vec{L}+\vec{k}, \sigma} + H_{\text{hibrid}} + \\
 & + G \sum_{\vec{L}, \sigma} |4f^6, \vec{L}\rangle \langle 4f^6, \vec{L}| d_{\vec{L}, \sigma}^{\dagger} d_{\vec{L}, \sigma} \quad [1]
 \end{aligned}$$

$$H_{\text{hibrid}} = \sum_{\vec{L}, \vec{k}, \eta, \sigma} V_{\vec{k}, \eta, \sigma} \left\{ |4f^5, \vec{L}, \eta\rangle \langle 4f^6, \vec{L}| d_{\vec{L}+\vec{k}, \sigma}^{\dagger} + \text{h.c.} \right\} \quad [2]$$

Acá  $|4f^6, \vec{L}\rangle$  representa un ión  $(4f^6, {}^7F_0)$  en el sitio  $\vec{L}$  y  $E(4f^6, {}^7F_0)$  es la energía correspondiente,  $|4f^5, \vec{L}, M\rangle$  representa un ión  $(4f^5, {}^6H_{5/2})$  en el sitio  $\vec{L}$  y con  $J_z = M$ ,  $d_{\vec{L}, \sigma}^\dagger$  representa al operador de creación de un estado atómico  $\underline{d}$  en el sitio  $\vec{L}$  y donde  $\sigma$  indica el valor tanto de su momento orbital como de su espín.

Al escribir el Hamiltoniano [1] hemos impuesto la condición de existencia de los estados iónicos  $\underline{4f}^6$  y  $\underline{4f}^5$  con exclusión de cualquier otra configuración; en cambio no hemos impuesto restricciones sobre la aparición de configuraciones  $\underline{d}^0, \underline{d}^1 \dots$  hasta  $\underline{d}^{10}$ , en un ión, las cuales son admitidas en principio, por el Hamiltoniano (tercer término de [1]), en vista que tales electrones están descritos -- por la teoría convencional de bandas de Wilson. No hemos querido incluir términos de repulsión Coulombiana entre electrones " $\underline{d}$ " (los cuales cambiarían en parte el cuadro anterior), pero sí hemos explicitado la repulsión Coulombiana entre los iones con un electrón " $\underline{f}$ " extra (los iones  $\underline{4f}^6$ ) y los electrones " $\underline{d}$ " (cuarto término de [1]); tal término fue introducido por Falicov (Falicov-Kimball 1969, Ramírez-Falicov-Kimball 1970) y él es esencial para explicar el carácter discontinuo que a veces presenta la transición metal-aislador.

El último término, híbrido, relación [2], describe los procesos de ionización  $\underline{4f}^6 \rightarrow (\underline{4f}^5 + \underline{d})$  y sus inversos  $(\underline{4f}^5 + \underline{d}) \rightarrow \underline{4f}^6$ ; el problema de esta expresión es que

$V_{\vec{k}=\vec{0}} = 0$  por razones de simetría y  $V_{\vec{k} \neq \vec{0}}$  es -- muy pequeño, por el pequeño radio de los electrones  $\underline{f}$ .

Schweitzer (1976) sugirió un Híbrido asociado a efectos de muchos cuerpos, Baba (1980) en cambio sugirió un Híbrido - asociado a la interacción electrón-fonón, mientras que --- Tsung-hang Lin y Falicov (1980) sugirieron una hibridización no nula a primeros vecinos. Si bien el término de hibridización [2] es esencial en relación al comportamiento magnético de un sistema de valencia mixta, él no resulta tan esencial para describir el número de electrones de conducción del sistema así como el grado de localización de los mismos (Rössler y Moraga mostraron que el efecto de Híbrido se reducía a suavizar un poco la transición metal-aislador). Como el objetivo de este trabajo es precisamente analizar el número de electrones "d" y su grado de localización, omitiremos Híbrido.

La forma del Hamiltoniano indicado en [1] resulta bastante incómoda, por ello expresaremos los electrones "d" y "f" en término de operadores de creación y destrucción; por otro lado, como el presente estudio no quiere abarcar las propiedades magnéticas del sistema, simularemos la configuración  $|4f^5, \vec{L}\rangle$  por la ausencia de electrones f en el sitio  $\vec{L}$ , mientras que a un estado  $4f^6$  se le asociará el operador fermiónico  $f_L^+$ ; la no existencia de la configuración  $4f^7$  viene asegurada en este caso por la estadística (como fue sugerido por Varma, 1976 y Rössler, Moraga, 1980).

$$|4f^7, \vec{L}\rangle \longrightarrow f_L^+ f_L^+ \equiv 0$$

puesto que  $f_L^+$  es un operador fermiónico ( $\{f_L^+, f_n^+\}_+ = 0$ ). Stevens (1978) impone esta condición a través de la dinámica, introduciendo una fuerte repulsión  $f - f$  intra-atómica; creemos que nuestro procedimiento, además de ser más simple, es adecuado para los efectos del presente estudio. También

omitiremos las variables de espín y momento angular de los electrones "d", (al igual que Rössler, Moraga 1980).

Por lo tanto reemplazamos los dos primeros términos del Hamiltoniano [1] por

$$H_f = \epsilon_f \sum_L f_L^\dagger f_L \quad [3]$$

Acá

$$\bar{E}_f = \bar{E}(4f^6, \bar{F}_0) - E(4f^5, {}^5H_{5/2})$$

Esta definición de energías de iones con 6 y 5 electrones no tiene ambigüedades, en el bien entendido que el electrón extraído de la configuración  $4f^6$  ha sido puesto en el cero de energía de nuestro sistema, digamos, en el centro de la banda "d".

El cuarto término de [1] queda :

$$H_{d-f} = G \sum_L f_L^\dagger f_L d_L^\dagger d_L \quad [4]$$

finalmente el Hamiltoniano [1] se transforma en:

$$H = H_{d-d} + H_f + H_{d-f} + H_{\text{hibrid}} \quad [5]_a$$

$$H = \sum_{L,h} t_h d_L^\dagger d_{L+h} + \sum_L f_L^\dagger f_L (\bar{E}_f + G d_L^\dagger d_L) +$$

$$+ H_{\text{hibrid}} \quad [5]_b$$

aunque, como antes indicamos, omitiremos el último término de  $[5]_b$  en el presente estudio.

En este trabajo se estudiará el Hamiltoniano  $[5]_a$  través del uso de la aproximación de Caron-Pratt aplicado a un cúmulo de dos átomos, pues de esta manera, al hacer aproximaciones sólo sobre la energía cinética, dejamos inalterada la parte correspondiente a la interacción electrónica, con lo cual creemos poder discriminar adecuadamente entre un conductor y un aislador en función de los parámetros característicos del Hamiltoniano  $[5]$  y de un parámetro de orden  $\Delta$  introducido por la aproximación de Caron-Pratt. Por otra parte, dicha aproximación para un cúmulo de dos átomos permitirá dar información sobre la correlación espacial entre iones con una valencia dada.

Por simplicidad trabajaremos a  $T = 0^\circ\text{K}$  la aproximación de Caron-Pratt.



## 1. LA APROXIMACION DE CARON-PRATT

El Hamiltoniano que estudiaremos es el dado por la ecuación [5] (excluyendo  $H_{\text{hibrd.}}$ ) y que escribiremos como:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{\Phi}$$

$$\hat{H} = \sum_{L, h} t_h d_L^\dagger d_{L+h} + \sum_L f_L^\dagger f_L \{ E_f + G d_L^\dagger d_L \} \quad [6]$$

donde  $G$  es el valor de la repulsión entre electrones "f" y "d", y  $t_h$  mide el valor de la "amplitud de transferencia" de un electrón "d" del sitio  $L$  al sitio  $(L+h)$  en la

red. Nos limitaremos al caso de transferencia a primeros vecinos ( $t_h \neq 0$  sólo si  $h$  conecta primeros vecinos).

Dividiremos ahora el cristal en celdas idénticas, cada una de ellas conteniendo un número fijo de iones y --reemplazaremos el Hamiltoniano [6] por otro que pueda ser escrito como una suma de Hamiltonianos  $\sum_i \hat{h}_i$ , donde cada término  $\hat{h}_i$  actúe sólo sobre la celda  $i$ -ésima.

Como la interacción electrónica es completamente intra-atómica, podemos ver que sólo hay que aproximar el primer término de [6], correspondiente a la energía cinética  $\hat{K}$  de los electrones itinerantes tipo "d", para conseguir que el Hamiltoniano [6] se escriba como suma de Hamiltonianos  $\hat{h}_i$ .

Escribamos primero la energía cinética en función del índice de celda ( $i$  ó  $j$ ) y del índice de sitio dentro de la celda ( $\alpha$  ó  $\beta$ ).

$$\hat{K} = \sum_i \sum_{\alpha, \beta \in i} t_{\alpha\beta}^{ii} d_{\alpha i}^{\dagger} d_{\beta i} + \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} d_{\alpha i}^{\dagger} d_{\beta j} \quad [7]$$

el primer término de [7] corresponde al salto de un electrón de conducción de un lugar a otro dentro de una misma celda, mientras que el segundo representa saltos de un electrón de una celda a otra. Reemplacemos entonces el opera-

dor que transfiere o intercambia electrones entre dos cel-  
 das diferentes (segundo término de [7] ), por otro opera-  
 dor que simula ésto mediante la creación o aniquilación es-  
 pontánea de electrones en cada celda, sujeto a ciertas con-  
 diciones de autoconsistencia (Caron-Pratt, 1968); más pre-  
 cisamente reemplaza la energía cinética  $\hat{K}$  por la "energía  
 cinética efectiva"  $\hat{K}_0$ , con

$$\begin{aligned}
 \hat{K}_0 = & \sum_i \sum_{\alpha, \beta \in i} t_{\alpha\beta}^{ii} d_{\alpha i}^\dagger d_{\beta i} + \\
 & + \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \{ d_{\alpha i}^\dagger \Delta_{\beta j} + \Delta_{\alpha i}^* d_{\beta j} \} \quad [8]
 \end{aligned}$$

acá  $(i, \alpha)$  denota un sitio en la red y

$$t_{\alpha\beta}^{ij} = t_h \quad \text{con} \quad L = (i, \alpha) \quad \text{y} \quad (L+h) = (j, \beta);$$

los  $\Delta_{\alpha i}$  son parámetros complejos que deben ser determi-  
 nados a través de las condiciones de autoconsistencia si-  
 guientes :

$$\Delta_{\alpha i} = \langle\langle d_{\alpha i} \rangle\rangle_0 \quad \text{y} \quad \Delta_{\alpha i}^* = \langle\langle d_{\alpha i}^\dagger \rangle\rangle_0 \quad [9]$$

y donde los promedios termodinámicos  $\langle\langle \dots \rangle\rangle_0$  se calcu-  
 lan con el Hamiltoniano aproximado  $\hat{H}_0 = \hat{K}_0 + \hat{\Phi}$  .

Las ecuaciones [8] y [9] representan la aproximación de  
 Caron-Pratt.

Dado que en cada celda está variando el número de partículas, debemos trabajar en una asamblea Gran Canónica, en la cual el operador densidad está dado por :

$$\hat{\rho} = \exp \left\{ - (\hat{H} - \mu \hat{N}) / k_B T \right\}$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del sistema,  $\mu$  es el potencial químico,  $\hat{N}$  es el operador de número de partículas,  $T$  es la temperatura absoluta y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

En nuestra aproximación, el operador densidad está rá dado por :

$$\hat{\rho}_0 = \exp \left\{ - (\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) / k_B T \right\}$$

con

$$\hat{N} = \sum_i \sum_{\alpha} \left\{ f_{\alpha i}^{\dagger} f_{\alpha i} + d_{\alpha i}^{\dagger} d_{\alpha i} \right\} =: \sum_i \hat{n}_i$$

y

$$\hat{H}_0 = \hat{K}_0 + \hat{\Phi}$$

Mediante  $\hat{\rho}_0$  definiremos los promedios termodinámicos  $\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle_0$  a través de la siguiente expresión

$$\langle\langle \hat{A} \rangle\rangle_0 = \frac{\text{Tr}(\hat{\rho}_0 \hat{A})}{\text{Tr}(\hat{\rho}_0)}$$

Una solución para las ecuaciones de autoconsistencia [9] será física si ella minimiza la energía libre de Helmholtz  $\underline{F}$  del sistema. Para estimar la energía libre del sistema haremos uso de la llamada "desigualdad termodinámica" (Feynman 1972), desigualdad que nos ofrece una cota superior,  $\underline{F}_0$ , para la verdadera energía libre,  $\underline{F}$ , del Hamiltoniano - en estudio (Ver apéndice A).

$$F \leq F_0 = -k_B T \log \{ \text{Tr}(\hat{\rho}_0) \} + \langle\langle \hat{H} - \tilde{H}_0 \rangle\rangle_0 \quad [10]_a$$

$$\text{DONDE} \quad \tilde{H}_0 = \hat{H}_0 - \mu \hat{N}$$

WEEO :

$$F_0 = -k_B T \log \{ \text{Tr}(\hat{\rho}_0) \} + \langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 + \mu \langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0$$

FINALMENTE

$$F_0 = \mu \bar{N} - k_B T \log \{ \text{Tr}(\hat{\rho}_0) \} + \langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 \quad [10]_b$$

y donde el potencial químico  $\mu$  se determina a través de la ecuación

$$\bar{N} = \langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0 \quad [11]$$

expresión en la cual  $\bar{N}$  es un valor postulado por nosotros según el modelo en estudio. En el presente caso asumiremos tantos electrones como sitios cristalinos; esto es, asumiremos el sistema aislador para la configuración electrónica  $\underline{f}^1$ , al igual como ocurre con el Sm S para la configuración  $\underline{4f}^6$  (recuérdese que aca la configuración  $\underline{f}^1$  imita a  $\underline{4f}^6$ ; y  $\underline{f}^0$ , a  $\underline{4f}^5$ ). Tal es el procedimiento para elegir convenientemente los parámetros  $\Delta_{\alpha i}$  que aparecen en  $\hat{H}_0$  de modo de obtener la mejor estimación del Hamiltoniano [6] como suma de Hamiltonianos de una sola celda.

Definamos

$$\tilde{H}_0 = \hat{H}_0 - \mu \hat{N} = \sum_i (\hat{h}_i - \mu \hat{m}_i) = \sum_i \hat{H}_i$$

con

$$\hat{m}_i = \sum_{\alpha} (f_{\alpha i}^{\dagger} f_{\alpha i} + d_{\alpha i}^{\dagger} d_{\alpha i})$$

e impongamos la condición

$$[\hat{H}_i, \hat{H}_j]_- = 0 \quad [12]$$

pues sólo de este modo es posible obtener la aproximación de Caron-Pratt. La condición [12] se cumple trivialmente para el caso  $\Delta_{\alpha i} = 0$ , pues en ese caso cada  $\hat{H}_i$  sólo contiene los operadores fermiónicos asociados a la celda  $i$  formando pares, por lo cual [12] resulta obvio.

En el caso  $\Delta_{\alpha i} \neq 0$  es necesario imponer algunas condiciones:

a) dentro de cada celda exigimos las reglas de anticonmutación:

$$[d_{\alpha i}, d_{\beta i}]_+ = 0 \quad , \quad [d_{\alpha i}, d_{\beta i}^+]_+ = \delta_{\alpha\beta} ,$$

b) entre celdas distintas exigimos las reglas de conmutación:

$$[d_{\alpha i}, d_{\beta j}]_- = [d_{\alpha i}, d_{\beta j}^+]_- = 0 \quad , \quad i \neq j ;$$

las condiciones anteriores, nos aseguran que el nuevo espacio de Hilbert del sistema,  $\mathcal{H}$ , formado por el producto tensorial de espacios de Fock (cada uno asociado a una celda), tiene la antisimetría correcta ante el intercambio de electrones dentro de cada celda; resultando en cambio simétrico ante el intercambio de electrones entre celdas distintas.

Con estas reglas de conmutación podemos derivar la relación de autoconsistencia [9] como una condición de extremo. Evaluemos el promedio  $\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0$  que aparece en la relación [10] :

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 &= \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ \langle\langle d_{\alpha i}^+ d_{\beta j} \rangle\rangle_0 - \right. \\ &\quad \left. - \langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 \Delta_{\beta j} - \Delta_{\alpha i}^* \langle\langle d_{\beta j} \rangle\rangle_0 \right\} \end{aligned}$$

DEMOSTRAREMOS QUE :

$$\langle\langle d_{\alpha i}^+ d_{\beta j} \rangle\rangle_0 = \langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 \langle\langle d_{\beta j} \rangle\rangle_0 \quad \text{si } i \neq j.$$

EN EFECTO

$$[\hat{H}_i, \hat{H}_j]_- = 0$$

LO QUE IMPLICA QUE

$$\hat{\rho}_0 = \prod_i e^{-\hat{H}_i/k_B T} = \prod_i \hat{\rho}_{0,i}$$

Por otro lado la traza que aparece en la definición de promedio se toma sobre una base completa  $\{|\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \dots \otimes |\alpha_N\rangle\}$  formada con el producto tensorial de las bases de cada espacio de Fock asociado a cada celda, y cuyo producto tensorial forma el espacio de Hilbert total :

$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \dots \otimes \mathcal{H}_N$  del sistema. Por lo tanto  $\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0$  toma la forma



$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 = & \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ \langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 \langle\langle d_{\beta j} \rangle\rangle_0 - \right. \\ & \left. - \langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 \Delta_{\beta j} - \Delta_{\alpha i}^* \langle\langle d_{\beta j} \rangle\rangle_0 \right\} \quad [13] \end{aligned}$$

En el apéndice A se demuestra que  $F_0$  es un extremal cuando se cumplen las condiciones de autoconsistencia de Caron-Pratt (relación [9]). Es decir, estamos en condiciones de minimizar  $F_0$  (dado por la ecuación [10]) con respecto al parámetro  $\Delta_{\alpha i}$ ; al hacerlo debemos mantener  $\mu$  constante y luego el verdadero valor de  $\mu$  es calculado a través de la ecuación  $\bar{N} = \langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0$ . En general, existen varios conjuntos  $\{\mu, \Delta_{\alpha i}\}$  que son soluciones de las ecuaciones [9] y [11]

$$\Delta_{\alpha i} = \langle\langle d_{\alpha i} \rangle\rangle_0 \quad , \quad \Delta_{\alpha i}^* = \langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 \quad [9]$$

$$\bar{N} = \langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0 \quad [11]$$

pero la solución físicamente aceptable es aquella que, dentro del conjunto anterior, minimiza la energía libre  $F_0$ .

## 2. EL CÚMULO DE DOS ATOMOS

Una vez definida la aproximación de Caron-Pratt, apliquemos el método para un cúmulo de dos átomos, es decir, para el caso en que las celdas antes nombradas contienen sólo dos átomos. Supongamos que la red está subdividida en dos subredes mutuamente interpenetradas, digamos A y B. Ambas redes están compuestas del mismo tipo de átomos, aunque nos referiremos a un átomo de la sub-red A como "átomo A" y visíversa para la red B; cada átomo A está rodeado por Z átomos B vecinos más cercanos, y visíversa. Cada celda de esta super-estructura contiene un átomo A y un átomo B.

Recordemos que estamos suponiendo un electrón por átomo de tal modo que nuestra configuración iónica  $f^1$  y  $f^0$  pueda imitar los estados  $4f^6$  y  $4f^5$  respectivamente, de un ión Sm en un compuesto tal como el Sm S ó el Sm Se.

La energía cinética será tratada a través de la aproximación de "enlace estrecho", en la cual

$$t_{\alpha\beta}^{ij} = \begin{cases} -t > 0 & \text{para vecinos más cercanos} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

En el límite en que la temperatura  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ , el operador aproximado  $\hat{f}_0$  está dado por

$$\hat{\rho}_0 = |\Psi_{E.F.}\rangle \langle \Psi_{E.F.}| e^{-\frac{E_{E.F.}}{k_B T}}$$

donde  $|\Psi_{E.F.}\rangle$  es el "estado fundamental" de  $\tilde{H}_0 = \hat{H}_0 - \mu \hat{N}$ ,  
y  $E_{E.F.}$  es la energía correspondiente a dicho estado funda-  
mental,  $(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) |\Psi_{E.F.}\rangle = E_{E.F.} |\Psi_{E.F.}\rangle$ .

En el presente límite  $-k_B T \log T_0(\hat{\rho}_0) \xrightarrow{T \rightarrow 0^{\circ}K} E_{E.F.}$

Escribimos la ecuación de autovalores para  $E_{E.F.}$  en la forma

$$E_{E.F.} |\Psi_{E.F.}\rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \hat{H}_i |\Psi_{E.F.}\rangle$$

ya que existen  $N$  sitios cristalinos en el sistema, y por lo tanto  
 $N/2$  celdas; el estado fundamental se puede escribir como  
producto tensorial de estados correspondientes a cada celda:

$$|\Psi_{E.F.}\rangle = \bigotimes_j |\Psi_j\rangle$$

con

$$\hat{H}_i |\Psi_i\rangle = \epsilon |\Psi_i\rangle$$

luego

$$E_{E.F.} |\Psi_{E.F.}\rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \hat{H}_i \left\{ \bigotimes_j |\Psi_j\rangle \right\}$$

$$E_{E.F.} |\Psi_{E.F.}\rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon \left\{ \bigotimes_j |\Psi_j\rangle \right\}$$

$$\bar{E}_{\text{E.F.}} |\Psi_{\text{E.F.}}\rangle = \frac{N}{2} \varepsilon |\Psi_{\text{E.F.}}\rangle$$

es decir

$$E_{\text{E.F.}} = -k_B T \log \text{Tr}(\hat{\rho}_0) = \frac{N\varepsilon}{2} \quad [14]$$

Para completar el cálculo de  $\underline{F}_0$ , obtengamos la forma final de  $\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0$  según las ecuaciones [13] y [9]

$$\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 = \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha \in i} \sum_{\beta \in j} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ -\Delta_{\alpha i}^* \Delta_{\beta j} \right\}$$

$$\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 = \sum_i^{N/2} (-t) \sum_{\substack{j \text{ PRIMER} \\ \text{VECINO DE } i}}^{z-1} \left\{ -\Delta_{Ai}^* \Delta_{Bj} - \Delta_{Bi}^* \Delta_{Aj} \right\}$$

pues existen  $(z-1)$  vecinos más cercanos al átomo A de la celda  $i$ , los cuales pertenecen a una celda  $j \neq i$ ; tales átomos son de tipo B. Para el par de átomos  $(A_i, B_j)$  se cumple

$$t_{AB}^{ij} = t_{BA}^{ji} = -t$$

de acuerdo a las hipótesis antes señaladas.

Nosotros impondremos la condición de isotropía sobre nuestro sistema, es decir,  $\Delta_{\alpha i} = \Delta_{\alpha}$  y

$|\Delta_A| = |\Delta_B| = \Delta$ , por lo tanto el valor del parámetro  $\Delta$

no depende de la celda en la cual está; en tal caso se cumple

$$\langle\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle\rangle_0 = N t (z-1) \Delta^2 \cos \theta \quad [15]$$

al definir

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_A = \Delta e^{i\theta_1} \\ \Delta_B = \Delta e^{i\theta_2} \end{array} \right\} \quad \text{con} \quad \theta = \theta_1 - \theta_2$$

La energía libre  $F_0$  toma la forma (dado [10]<sub>b</sub>, [14] y [15])

$$F_0 = N \left\{ \frac{\epsilon}{2} + \mu + t (z-1) \Delta^2 \cos \theta \right\} \quad [16]$$

Obtengamos ahora la expresión del Hamiltoniano  $\hat{H}_i$  correspondiente a cada celda; para ello analicemos primero la segunda parte de  $\hat{H}_0$ , que aún conserva términos con índices de celda  $i$  y  $j$  diferentes.

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ d_{\alpha i}^+ \Delta_{\beta j} + \Delta_{\alpha i}^* d_{\beta j} \right\} \quad [17]$$

haciendo un cambio de índices en el segundo término de la sumatoria:  $\alpha \leftrightarrow \beta$ ,  $i \leftrightarrow j$ , y sabiendo que

$$t_{\alpha\beta}^{ij} = t_{\beta\alpha}^{ji}, \quad [17] \quad \text{nos queda en la forma}$$

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ d_{\alpha i}^+ \Delta_{\beta j} + \Delta_{\beta j}^* d_{\alpha i} \right\} \quad [18]$$

entonces  $\hat{H}_i$  se puede escribir

$$\begin{aligned} \hat{H}_i &= \sum_{\alpha, \beta \in i} t_{\alpha\beta}^{ii} d_{\alpha i}^+ d_{\beta i} - \mu \sum_{\alpha} (f_{\alpha i}^+ f_{\alpha i} + d_{\alpha i}^+ d_{\alpha i}) + \\ &+ \sum_{\substack{i \text{ fijo} \\ j \neq i}} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} (d_{\alpha i}^+ \Delta_{\beta j} + \Delta_{\beta j}^* d_{\alpha i}) + \\ &+ \sum_{\alpha \in i} (\epsilon_0 f_{\alpha i}^+ f_{\alpha i} + \epsilon d_{\alpha i}^+ d_{\alpha i} f_{\alpha i}^+ f_{\alpha i}) \end{aligned}$$

ó bien

$$\begin{aligned} \hat{H}_i &= (-t)(d_{\alpha i}^+ d_{\beta i} + d_{\beta i}^+ d_{\alpha i}) - \mu (d_{\alpha i}^+ d_{\alpha i} + d_{\beta i}^+ d_{\beta i}) + \\ &+ (-t)(z-1) \{ d_{\alpha i}^+ \Delta_{\beta j} + \Delta_{\beta j}^* d_{\alpha i} + d_{\beta i}^+ \Delta_{\alpha j} + \Delta_{\alpha j}^* d_{\beta i} \} + \\ &+ (\epsilon_0 - \mu) (f_{\alpha i}^+ f_{\alpha i} + f_{\beta i}^+ f_{\beta i}) + \\ &+ \epsilon (d_{\alpha i}^+ d_{\alpha i} f_{\alpha i}^+ f_{\alpha i} + d_{\beta i}^+ d_{\beta i} f_{\beta i}^+ f_{\beta i}) \end{aligned}$$

Pero si asimilamos los factores de fase de los  $\Delta\alpha_i$  en los operadores de creación y destrucción y luego los redefinimos si  $d_{Ai}^\dagger e^{i\theta_2} \rightarrow d_{Ai}^\dagger$ ,  $d_{Bi}^\dagger e^{i\theta_1} \rightarrow d_{Bi}^\dagger$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_i = & (-t) \left\{ e^{i\theta} d_{Ai}^\dagger d_{Bi} + e^{-i\theta} d_{Bi}^\dagger d_{Ai} \right\} - \mu (d_{Ai}^\dagger d_{Ai} + d_{Bi}^\dagger d_{Bi}) + \\ & + (-t)(z-1) \Delta \left\{ d_{Ai}^\dagger + d_{Bi}^\dagger + d_{Ai} + d_{Bi} \right\} + \\ & + (\epsilon_0 - \mu) \left\{ f_{Ai}^\dagger f_{Ai} + f_{Bi}^\dagger f_{Bi} \right\} + \\ & + G \left\{ d_{Ai}^\dagger d_{Ai} f_{Ai}^\dagger f_{Ai} + d_{Bi}^\dagger d_{Bi} f_{Bi}^\dagger f_{Bi} \right\} \quad [19] \end{aligned}$$

cumpléndose la condición de autoconsistencia :

$$\Delta e^{i\theta} = \langle\langle d_{Ai} \rangle\rangle_0 = \langle\langle d_{Bi} \rangle\rangle_0^* \quad [20]_a$$

Estas son las nuevas condiciones de autoconsistencia de Caron-Pratt, ver relación [9], expresadas en función de los operadores redefinidos en [19].

Por último tenemos la ecuación para  $\mu$ :

$$\mathcal{Z} = \ll d_{Ai}^+ d_{Ai} + d_{Bi}^+ d_{Bi} + f_{Ai}^+ f_{Ai} + f_{Bi}^+ f_{Bi} \gg_0 \quad [20]_b$$

donde el número 2 es impuesto por nosotros como el número medio de electrones por celda, pues postulamos un electrón por átomo.

De la ecuación [19] podemos ver que el Hamiltoniano  $\hat{H}_i$  depende separadamente del número de coordinación  $Z$  y del ancho de banda  $z^t z$ . De este modo, el tratamiento del problema usando un cúmulo de dos átomos introduce alguna dependencia de la topología de la red a través del número de coordinación, lo cual no ocurre en el trabajo de Rössler y Moraga (1980), donde la solución sólo depende del ancho de banda; tal diferencia se debe a que en dicho trabajo se consideran cúmulos de un sólo átomo.

De ahora en adelante, el índice de celda  $i$  será omitido ya que todas las celdas son equivalentes; en particular usemos la notación  $\hat{H}_i = \hat{h}$ . Resulta conveniente introducir los operadores



$$d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_A + d_B) \quad , \quad f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_A + f_B) \quad [21]_{a,b}$$

$$d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_A - d_B) \quad , \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_A - f_B) \quad [21]_{c,d}$$

Con estas definiciones, en cada celda se están creando y aniquilando espontáneamente los estados  $d_1$ ; con el objeto de minimizar la energía del sistema conviene por tanto asociar el estado  $d_1$  con un estado monoeléctrico "ligante" ("bonding" en la literatura inglesa); esto último nos lleva a imponer:

$$-t e^{i\theta} = -|t| \quad [22]$$

lo cual nos fija  $\theta$ . Esta es la justificación física de [22] como condición de mínimo de la energía libre respecto a  $\theta$ . Usando [21] y [22] el Hamiltoniano  $\hat{H}_i$  toma la forma:

$$\begin{aligned}
\hat{h} = & -|t| (d_1^\dagger d_1 - d_2^\dagger d_2) + (\epsilon_0 - \mu) [f_1^\dagger f_1 + f_2^\dagger f_2] - \\
& - \mu [d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2] - t (z-1) \sqrt{2} (d_1 + d_1^\dagger) + \\
& + \frac{\epsilon}{2} [d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2] [f_1^\dagger f_1 + f_2^\dagger f_2] + \frac{\epsilon}{2} [d_1^\dagger d_2 + d_2^\dagger d_1] [f_1^\dagger f_2 + f_2^\dagger f_1]
\end{aligned} \quad [23]$$

El primer término de relación [23] justifica la denominación de "ligante" dada al estado  $d_1$ , así como la de "antiligante" para el estado  $d_2$ .

Hacemos notar que este Hamiltoniano posee dos constantes de movimiento compatibles entre sí : i) El número de electrones  $f$  de cada celda

$$\hat{N}_f = f_A^\dagger f_A + f_B^\dagger f_B \quad [24]_a$$

ii) El operador que intercambia los átomos A y B de la celda, llamémosle  $\hat{P}_{AB}$ , el cual definimos matemáticamente por:

$$\hat{P}_{AB} |0\rangle =: |0\rangle, \quad \hat{P}_{AB} \begin{Bmatrix} f_A^\dagger \\ d_A^\dagger \end{Bmatrix} \hat{P}_{AB} = \begin{Bmatrix} f_B^\dagger \\ d_B^\dagger \end{Bmatrix}, \quad \hat{P}_{AB} = \hat{P}_{AB}^{-1} \quad [24]_b$$

o equivalentemente

$$\hat{P}_{AB} \begin{Bmatrix} f_1^+ \\ d_1^+ \end{Bmatrix} \hat{P}_{AB} = \begin{Bmatrix} f_1^+ \\ d_1^+ \end{Bmatrix} , \quad \hat{P}_{AB} \begin{Bmatrix} f_2^+ \\ d_2^+ \end{Bmatrix} = - \begin{Bmatrix} f_2^+ \\ d_2^+ \end{Bmatrix} \quad [24]_c$$

Tenemos pues

$$[\hat{h}, \hat{N}_f] = 0 , \quad [\hat{h}, \hat{P}_{AB}] = 0 , \quad [\hat{N}_f, \hat{P}_{AB}] = 0 \quad [25]_{a,b,c}$$

La relación  $[25]_a$  deriva del hecho que  $f_A^+ f_A$  y  $f_B^+ f_B$  son constantes de movimiento del sistema, como hicieron notar Rössler y Ramírez (1976); sin embargo  $f_A^+ f_A$  y  $f_B^+ f_B$  no son compatibles con  $\hat{P}_{AB}$ , de modo que no pueden incluirse por separado en el conjunto de observables compatibles con  $\hat{h}$ .

El espacio de Fock de una celda individual tiene dimensión  $2^4 = 16$  pues existen 4 estados monoeléctrónicos,  $\{ f_1^+, f_2^+, d_1^+, d_2^+ \}$ , cada uno de los cuales puede tener número de ocupación cero ó uno; así, el número de electrones por celda no está fijo, variando éste entre 0 y 4.

En vista de  $[25]_{a,b,c}$  conviene separar el espacio de Fock de una celda individual de dimensión 16, llamémosle  $\mathcal{H}$ , en subespacios  $\mathcal{H}_n$  donde los operadores  $\hat{N}_f$  y  $\hat{P}_{AB}$  tengan valores bien definidos; de este modo el Hamiltoniano

no mezclará entre sí los distintos subespacios  $\mathcal{H}_r$ .

A continuación indicaremos los vectores bases de los distintos subespacios  $\mathcal{H}_r$ :

$$\mathcal{H}_1 : \{ |0\rangle, d_1^+ |0\rangle \} \quad [26]a$$

$$N_f = 0, \quad P_{AB} = 1$$

$$\mathcal{H}_2 : \{ d_2^+ |0\rangle, d_1^+ d_2^+ |0\rangle \} \quad [26]b$$

$$N_f = 0, \quad P_{AB} = -1$$

$$\mathcal{H}_3 : \{ f_1^+ f_2^+ |0\rangle, d_1^+ f_1^+ f_2^+ |0\rangle \} \quad [26]c$$

$$N_f = 2, \quad P_{AB} = -1$$

$$\mathcal{H}_4 : \{ d_2^+ f_1^+ f_2^+ |0\rangle, d_1^+ d_2^+ f_1^+ f_2^+ |0\rangle \} \quad [26]d$$

$$N_f = 2, \quad P_{AB} = 1$$

$$\mathcal{H}_5 : \{ f_2^+ |0\rangle, d_1^+ f_2^+ |0\rangle, d_2^+ f_1^+ |0\rangle, d_1^+ d_2^+ f_1^+ |0\rangle \} \quad [26]e$$

$$N_f = 1, \quad P_{AB} = -1$$

$$\mathcal{H}_6 : \{ f_1^+ |0\rangle, d_1^+ f_1^+ |0\rangle, d_2^+ f_2^+ |0\rangle, d_1^+ d_2^+ f_2^+ |0\rangle \} \quad [26]f$$

$$N_f = 1, \quad P_{AB} = 1$$

Otro operador que también es constante de movimiento, aunque no compatible con  $\hat{N}_f$  y  $\hat{P}_{AB}$  es

$$\hat{I}_f =: f_1^\dagger f_2 + f_2^\dagger f_1 \quad , \quad [ \hat{h} , \hat{I}_f ] = 0 \quad [27]$$

Este operador transforma  $\mathcal{H}_5$  en  $\mathcal{H}_6$  y visiversa, lo cual implica que tales subespacios son mutuamente degenerados en vista de [27].

Recapitulando, podemos escribir:

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{n=1}^6 \mathcal{H}_n \quad [28]_a$$

y ante tal separación el Hamiltoniano  $\hat{h}$  se separa en bloques  $\hat{h}_n$  :

$$\hat{h} = \sum_{n=1}^6 \hat{h}_n \quad [28]_b$$

donde cada operador  $\hat{h}_n$  sólo opera dentro del subespacio  $\mathcal{H}_n$ . En el apéndice B se indican la forma de las matrices  $\hat{h}_n$ , así como los estados fundamentales asociados a cada una de ellas; solamente nos interesamos por los estados fundamentales pues sólo ellos intervienen a temperatura nula.

El estado fundamental del Hamiltoniano  $\hat{h}$  se calcula con los parámetros  $\Delta$  y  $\mu$  inicialmente fijos y posteriormente se ajustan los valores de estos para que cumplan las relaciones de autoconsistencia [20]<sub>a,b</sub>. En todo caso el verdadero estado fundamental es aquél que minimiza a la energía libre  $F_0$ ; en lo dicho anteriormente no hay restricciones a la posibilidad de que el estado fundamental pertenezca al mismo tiempo a dos o tres subespacios, como ya se vislumbra a través de la degeneración de  $\mathcal{H}_5$  y  $\mathcal{H}_6$  (apéndice B).

Con relación a esto veamos como queda la matriz densidad  $\hat{\rho}_0$ :

Sean  $\Psi_{n,\lambda}$  las autofunciones de  $\hat{h}_n$

$$\hat{h}_n |\Psi_{n,\lambda}\rangle = E_{n,\lambda} |\Psi_{n,\lambda}\rangle \quad [29]$$

el operador densidad  $\hat{\rho}_0$  viene dado por:

$$\hat{\rho}_0 = \sum_{n=1}^6 \frac{\text{Dim}(\hat{h}_n)}{\sum_{\lambda} e^{-\beta E_{n,\lambda}}} |\Psi_{n,\lambda}\rangle \langle \Psi_{n,\lambda}| \quad [30]$$

$$\text{con } \beta = 1/k_B T$$

Sea  $E_n$  la energía del estado fundamental de cada  $\hat{h}_n$ , y sea  $\Psi_n$  la correspondiente autofunción; cuando  $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$   $\hat{\rho}_0$  queda

$$\hat{\rho}_0 = \sum_{n=1}^6 e^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad [31]_a$$

Si el estado fundamental no es degenerado, entonces existe un único  $E_n$  mínimo y el operador densidad queda:

$$\hat{\rho}_0 = e^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad [31]_b$$

pero si existe degeneración, tal que

$$\text{Mín} \{ E_n \} = E_{n_1} = E_{n_2} ,$$

entonces

$$\hat{\rho}_0 = e^{-\beta E_n} \{ |\psi_{n_1}\rangle \langle \psi_{n_1}| + |\psi_{n_2}\rangle \langle \psi_{n_2}| \} \quad [31]_c$$

si la degeneración es mayor se generaliza la idea anterior.

Pongamos  $\hat{n} = f_1^\dagger f_1 + f_2^\dagger f_2 + d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2 =$  operador número de partículas. Hacemos notar que la condición [20]b sólo puede ser satisfecha en los subespacios  $\mathcal{H}_5$  y  $\mathcal{H}_6$ , pues  $\langle \langle \hat{n} \rangle \rangle_0 < 2$  para  $\mathcal{H}_1$  y  $\mathcal{H}_2$ , mientras que  $\langle \langle \hat{n} \rangle \rangle_0 > 2$  para  $\mathcal{H}_3$  y  $\mathcal{H}_4$ , exceptuamos el caso  $\Delta = 0$  asociado al subespacio  $\mathcal{H}_3$ , caso en el cual el estado fundamental corresponde a  $f_1^\dagger f_2^\dagger |0\rangle$ .

La dificultad anterior se puede obviar considerando soluciones que pertenezcan a más de un subespacio, por ejemplo

$$a \quad (\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3), (\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_4), (\mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_3) \text{ y } (\mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_4);$$

ciertamente la dificultad  $\ll \hat{n} \gg < 2$  subsiste para  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2)$ , mientras que  $\ll \hat{n} \gg > 2$  para  $(\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_4)$ . También es posible considerar soluciones del tipo  $(\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$  o similares.

Por fijar ideas consideremos una solución perteneciente a  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3)$ ; como indicamos recientemente su validez está superditada a las condiciones  $E_1 = E_3 \leq \{E_2, E_4, E_5 = E_6\}$ . Haciendo uso de las expresiones para  $E_1$  y  $E_3$  dadas en el apéndice B podemos despejar por ejemplo  $\Delta$  a partir de la igualdad  $E_1 = E_3$ ; en el apéndice C se dan más detalles sobre este caso particular como ilustración de la situación general. Al considerar soluciones del tipo  $(\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$  por ejemplo, sólo debemos satisfacer una igualdad,  $E_3 = E_5$ , pues  $E_5 = E_6$  ya está garantizado de antemano como se dijo bajo relación [27].

Empleando los resultados del apéndice B concluimos que las desigualdades antes mencionadas implican las restricciones :

$$i) \quad \mu < |t| \quad \text{para} \quad \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3$$

$$ii) \quad (|t| + \underline{G}) < \mu < |t| \quad \text{para} \quad \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_4$$

$$iii) \quad |t| < \mu \quad \text{para una solución que contenga } \mathcal{H}_2$$

$$iv) \quad (\underline{G} + |t|) < \mu \quad \text{para una solución que contenga } \mathcal{H}_4$$

Puesto que  $\underline{G}$  representa una repulsión Coulombiana se tiene  $\underline{G} > 0$ ; esta condición nos lleva a descartar la solución  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_4)$ , como se desprende de ii). Por otro



lado resulta razonable físicamente esperar que el potencial químico  $\mu$  sea en general comparable con  $E_0$ , ya que en principio el nivel  $f$  tiene capacidad para contener todos los electrones del sistema; tal especulación sugiere que las soluciones conteniendo  $\mathcal{H}_2$  ó  $\mathcal{H}_4$  sólo aparecen para  $E_0 > 0$  en vista de iii) y iv). Del mismo modo el hecho que los vectores bases de  $\mathcal{H}_2$  contengan el estado antili-gante  $d_2^\dagger$ , y en cambio no contengan ningún estado  $f^\dagger$ , sugiere que tal subespacio sólo interviene en el caso  $E_0 > 0$  (por ejemplo si el nivel  $f$  está sobre el centro de la banda de conducción). El cálculo numérico confirma ampliamente las anteriores consideraciones físicas.

En el apéndice E se demuestra usando la simetría de inversión electrón-hueco del Hamiltoniano original, relación [6], que es posible obtener el comportamiento del sistema para  $E_0$  si se conoce su comportamiento para  $-E_0$ ; esto último nos permite limitarnos al caso  $E_0 < 0$  en el presente análisis. Pero la restricción  $E_0 < 0$  excluye los subespacios  $\mathcal{H}_2$  y  $\mathcal{H}_4$  de participar en el estado fundamental, como indicáramos recientemente. El cálculo numérico excluye las soluciones  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ ,  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$  para  $E_0 < 0$ . De este modo sólo participan en el estado fundamental los espacios

$$(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3) \text{ , } (\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6) \text{ y } (\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$$

más la solución particular  $(\mathcal{H}_3, \Delta=0)$ .

Para que una solución sea físicamente aceptable no basta que ella cumpla las condiciones de autoconsistencia y que corresponda al estado fundamental de  $\hat{h}$ ; de hecho - se encuentran varios juegos de soluciones  $\{\mu, \Delta, E_{e.f.}, \Psi_{e.f.}\}$  para un mismo juego  $(E_0, t, E, z)$  de parámetros del Hamiltoniano; en particular se tiene una vasta región del espacio de parámetros en que  $(\mathcal{X}_1 \oplus \mathcal{X}_3)$  y  $(\mathcal{X}_3 \oplus \mathcal{X}_5 \oplus \mathcal{X}_6)$  son soluciones competitivas. Como antes se indicó, se debe discernir entre tales soluciones competitivas usando la condición de mínimo para la energía libre  $F_0$ .

Queremos singularizar cierta clase de soluciones, -- aquellas con  $\Delta=0$  puesto que son fácilmente analizables matemáticamente; además ellas representan las posibles fases aisladoras del sistema, como se mostrará en el siguiente capítulo. La condición  $\Delta=0$  implica  $k=0$  según la notación del apéndice B, lo cual lleva a una forma diagonal a las matrices  $h_1, h_2, h_3$  y  $h_4$ , simplificando también  $h_5$  y  $h_6$ ; la condición  $\langle\langle \hat{n} \rangle\rangle_0 = 2$  nos restringe muchos posibles autovectores, limitandonos a

$$\Psi_2 = d_1^\dagger d_2^\dagger |0\rangle \in \mathcal{X}_2 \quad \longleftrightarrow \quad E_2 = -2\mu \quad [32]_a$$

$$\Psi_3 = f_1^\dagger f_2^\dagger |0\rangle \in \mathcal{X}_3 \quad \longleftrightarrow \quad E_3 = 2E_0 - 2\mu \quad [32]_b$$

$$\Psi_5 = \alpha d_1^\dagger f_2^\dagger |0\rangle + \beta d_2^\dagger f_1^\dagger |0\rangle \in \mathcal{X}_5 \quad \longleftrightarrow \quad [32]_c$$

$$\longleftrightarrow \quad E_5 = E_0 + \frac{E_0}{2} - 2\mu - \sqrt{t^2 + \frac{E_0^2}{4}}$$

$$\text{con} \quad \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2R(t+R)}} \begin{pmatrix} t+R \\ -E_0/2 \end{pmatrix}, \quad R = \sqrt{\frac{E_0^2}{4} + t^2}$$

Al intercambiar  $f_1 \leftrightarrow f_2$  la solución  $\psi_5$  se transforma en  $\psi_6 \in \mathcal{H}_6$  manteniendo igual autovalor.

El uso de la expresión [16] nos permite determinar inmediatamente las distintas energías libres asociadas a -- los estados [32] :

$$F_0 \{ \mathcal{H}_2, \Delta=0 \} = 0 \quad , \quad F_0 \{ \mathcal{H}_3, \Delta=0 \} = 2E_0 \quad [33]_{a,b}$$

$$F_0 \{ \mathcal{H}_5, \Delta=0 \} = F_0 \{ \mathcal{H}_6, \Delta=0 \} = E_0 + \frac{E_0}{2} - R \quad [33]_c$$

Ciertamente la solución  $\psi_2$  resulta no competitiva ante la limitación  $E_0 < 0$ , siendo viable solamente las soluciones de  $\mathcal{H}_3$  y  $(\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ .

Aparte de las restricciones  $E_0 \leq 0$  y  $E_0 > 0$ , nuestro análisis numérico se ha limitado a un sólo valor del número de coordinación,  $Z=6$ , así como al límite de temperaturas nulas  $T \rightarrow 0^\circ K$ .

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 SOLUCIONES AISLADORAS Y METALICAS

Como se bosquejó en el apéndice C, el estado fundamental del sistema depende de un conjunto de parámetros, en particular, depende del parámetro  $\Delta$ , y es aquí donde reside la principal ventaja de la aproximación de Caron-Pratt, pues permite discernir el carácter metálico o aislador de acuerdo al valor del parámetro  $\Delta$ , más allá del número de electrones "d" ó "f" que el sistema posee.

Como ya se ha enfatizado en la literatura (Rössler y Moraga (1980), Penney y Holtzberg (1975)), el carácter metálico o aislador de un sistema no está exclusivamente determinado por la presencia o ausencia de electrones "d". En cambio podemos ver que un valor de  $\Delta \neq 0$  implica fluctuaciones en el número de electrones en cada celda, estas fluctuaciones son causadas por electrones viajeros o itinerantes y son un signo del carácter metálico del estado; por el contrario, un valor  $\Delta = 0$  implica que no hay transferencia de los electrones de una celda a otra, por ello el sistema tiene un carácter aislador. En el apéndice D se muestra la relación existente entre  $\Delta$  y la fluctuación electrónica ( $\Delta N_e^2$ ) para el caso particular del subespacio  $\mathcal{H}_5$ . Las conclusiones de dicho apéndice justifican lo dicho anteriormente sobre  $\Delta$ .

### 3.1.1. SOLUCIONES AISLADORAS:

Como se indicó en el capítulo anterior, para  $E_0 \leq 0$  y  $G \geq 0$  existen dos soluciones aisladoras, i.e. con  $\Delta = 0$ . La primera corresponde al espacio  $\mathcal{H}_3$ , rels.  $[32]_b$  y  $[33]_b$ , y la segunda a  $\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6$ , rels.  $[32]_c$  y  $[33]_c$ ; el número medio de electrones de conducción por átomo,  $M_d$ , asociado a una y otra solución es  $M_d = 0$  y  $M_d = \frac{1}{2}$  respectivamente. Mientras el estado aislador ubicado en  $\mathcal{H}_3$  sólo contiene configuraciones electrónicas  $4f^1$  (ausencia de huecos f), para la solución ubicada en  $\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6$  coexisten las configuraciones  $4f^0$  y  $4f^1$ , esto es, se trata de un aislador con valencia mixta.

La existencia de estados aisladores con valencia mixta ya había sido anticipada en la literatura, tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Desde un punto de vista teórico tenemos las consideraciones de Ramírez, Falicov y Kimball (1970) sobre los llamados "estados excitónicos", i.e. un electrón de conducción formando un estado localizado ligado a un hueco "f". Los anteriores conceptos pueden ser puestos en un marco más formal usando por un lado la equivalencia del modelo de Falicov-Ramírez-Kimball con una aleación binaria (Rössler y Ramírez 1976), y por otro lado usando los criterios de localización de Anderson para los estados electrónicos de una aleación (Licciardello y Economou 1975). Asimismo hacemos notar que el estado base propuesto por Kaplan y Mahanti (1979) para un sistema de valencia mixta contiene electrones "d" localizados; otro tanto se puede decir del trabajo de Rössler y Moraga (aunque en este último caso tales estados localizados sólo aparecen para una hibridización d-f no nula).

Desde el punto de vista experimental recordamos la observación de la configuración  $4f^5$  en la fase "negra prima" del  $S_{m,1-x} Y_x S$  (Pollack y colaboradores 1974), a pesar de lo cual los experimentos de efecto Hall (Penney y Holtzberg 1975) indican que los electrones "d" provenientes de la ionización  $4f^6 \rightarrow 4f^5 + d$  no contribuyen a la conductividad del sistema.

En la figura 4 podemos ver que el estado aislador de valencia mixta se presenta para valores pequeños de  $E_0$  ( $|E_0| \leq 0.016 \text{ t z}$ ) y relativamente grandes de  $G$  ( $G > 1.6 \text{ t z}$ ); esto último indica que los electrones d localizados, básicamente están ocupando los huecos dejados por los electrones

"f" (para ver esto último basta expresar  $[32]_c$  en la representación de posición).

### 3.1.2. SOLUCIONES METALICAS:

Hemos llevado a cabo una búsqueda sistemática del estado fundamental del Hamiltoniano  $\hat{h}$  para valores de  $\Delta \neq 0$  y tal que  $F_0$  sea un mínimo. Se usaron "autoestados de prueba" correspondientes a diferentes combinaciones de subespacios  $\mathcal{H}_n$ , (ver discusión anterior a expresión [32]).

Para  $E_0 \leq 0$ , el estado con menor energía libre está en algunos de los espacios  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3)$ ,  $(\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$  ó  $(\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ , de acuerdo al valor de los parámetros característicos del Hamiltoniano:  $E_0, \beta, t, z$ .

En la figura 4 mostramos la región de estabilidad de estas soluciones en el espacio de parámetros; también mostramos allí las regiones de estabilidad de las dos soluciones aisladoras. Para efectos de comparación hemos indicado la frontera Metal-Aislador para un cúmulo de un átomo (línea quebrada). Como ya se dijo antes hemos elegido  $z = 6$  y el ancho de banda como  $2tz = 1$ .

En la figura 5 mostramos el número medio de electrones de conducción  $n_d$  en la región metálica del plano  $(E_0 \leq 0, \beta \geq 0)$ ; finalmente en la figura 6 mostramos los valores del parámetro  $\Delta$ .

### 3.2. TRANSICIONES DE FASE PARAMETRICAS :

La frontera entre las regiones metálica y aisladora es evidente en las figuras 4, 5 y 6. Si  $E_0 < -t(z+2)/3$  esta frontera está dada por la línea recta  $G(E_0) = tz + E_0$  y tanto  $\mathcal{M}_d$  como  $\Delta$  cambian continuamente a través de ella. Por el contrario, para  $E_0 > -t(z+2)/3$ , la forma de la frontera de la transición de fase aislador-metal no tiene una expresión analítica simple, y ambos parámetros  $\mathcal{M}_d$  y  $\Delta$  cambian abruptamente a través de dicha frontera.

Como se planteó en el trabajo de Rössler y Moraga (1980), la línea recta  $G(E_0) = tz + E_0$  corresponde a la frontera de la transición de fase aislador-metal según el criterio de estabilidad de Bringer (1975) ante excitaciones monoeléctricas. Para  $E_0 \geq -t(z+2)/3$  nuestra frontera está en la región aisladora de Bringer, y por lo tanto, el lado metálico de la frontera corresponderá a una excitación colectiva del estado aislador, y de este modo, resultan muy naturales las discontinuidades en los parámetros  $\mathcal{M}_d$  y  $\Delta$ .

Resumiendo; de acuerdo al presente estudio, es posible obtener transiciones de fase aislador-metal de primer y segundo orden en función de los parámetros característicos del Hamiltoniano. Las transiciones de segundo orden ocurren para pequeños valores de  $G$ , mientras que las transiciones de primer orden ocurren para valores de  $G$  un poco mayores. Los mismos resultados cualitativos se han obtenido a través del uso de funciones de Green (Schweitzer, 1978) y a través del estudio de cúmulos de un átomo (Rössler, Moraga 1980).

### 3.3 CORRELACION ESPACIAL INTERIONICA :

La aproximación de Caron-Pratt nos entrega información sobre la correlación espacial de iones en algún estado de valencia determinado, ya sea  $\underline{f}^1$  ó  $\underline{f}^0$ . En particular, el presente tratamiento nos da el valor de la correlación inter-iónica a primeros vecinos más cercanos, dicho valor esta medido cuantitativamente por el parámetro de Cowley (Rössler, Kiwi, Martínez, 1980 y Rössler, Lazo, 1981).

$$Y = \frac{1}{n_f n_d} \left\{ \langle\langle f_A^+ f_A^+ f_B^+ f_B^+ \rangle\rangle_0 - \langle\langle f_A^+ f_A^+ \rangle\rangle_0 \langle\langle f_B^+ f_B^+ \rangle\rangle_0 \right\} \quad [34]$$

DONDE

$$n_f = 1 - n_d = \langle\langle f_A^+ f_A^+ \rangle\rangle_0 = \langle\langle f_B^+ f_B^+ \rangle\rangle_0$$

Para valores de  $Y$  mayores que cero, tenemos una tendencia a la formación de cúmulos de iones con la misma valencia, - si  $Y$  se anula no existe correlación, y si  $Y$  toma valores negativos significa que los iones vecinos tratan de estar - en diferentes estados de valencia, digamos  $\underline{f}^0$  y  $\underline{f}^1$ .

Si el estado fundamental metálico está en el espacio  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3)$ , el parámetro de Cowley toma el valor  $Y=1$ , como se puede ver de la relación [26], lo cual implica la máxima tendencia a la formación de cúmulos de iones  $\underline{f}^1$ ; si



por otro lado, el estado metálico está en el espacio  $(\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ , de las relaciones [20]<sub>b</sub> y [26] podemos ver que  $\mathcal{K} = -n_d/n_f$ , lo cual representa el mínimo valor posible de  $\mathcal{K}$  compatible con un valor dado de  $n_d$ ; finalmente, para un estado metálico perteneciente al espacio  $(\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ , el parámetro de Cowley toma el valor  $\mathcal{K} = -1$  y  $n_d = 1/2$ .

Por otro lado, si el sistema se encuentra en el estado fundamental aislador,  $\Delta = 0$ ,  $\mathcal{K}$  toma dos valores distintos;  $\mathcal{K} = -1$  y  $n_d = \frac{1}{2}$  si la solución es la correspondiente a las relaciones [32]<sub>c</sub> y [33]<sub>c</sub>, y  $\mathcal{K} = 1$  y  $n_d = 0$  si la solución es la correspondiente a las relaciones [32]<sub>b</sub> y [33]<sub>b</sub>.

A pesar de que no existe en la literatura, un análisis cuantitativo sistemático de la correlación espacial inter-iónica en el modelo de F.R.K., los pocos datos existentes concuerdan con nuestros resultados. Usando técnicas de teoría de aleaciones, Rössler y Ramírez (1976) concluyeron que la solución con  $\mathcal{K} = 1$  era estable, en comparación con  $\mathcal{K} = 0$ , para  $E_0 = 0,43t$  y  $\bar{E} = 0,6tz$ ; este punto se encuentra entre la región metálica de  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3)$  y la región aisladora obtenida en este trabajo (ver Fig. 4). Sakurai y Schlottmann (1978) sugieren en su trabajo que, para valores casi estequiométricos de  $n_f$  (digamos  $n_f = 1/2, 2/3, \dots$ ) los iones  $f^0$  y  $f^1$  tienen la tendencia a formar superestructuras periódicas; notese que estas superestructuras conducen a valores negativos de  $\mathcal{K}$ , por ejemplo, una red cúbica simple con  $n_f = 1/2$  y  $\mathcal{K} = -1$  corresponde a una superestructura NaCl. Esto concuerda con nuestros resultados para el estado metálico correspondiente a  $(\mathcal{H}_5 \oplus \mathcal{H}_6)$ .

Sin embargo, como el tratamiento realizado por Sakurai y Schlottmann (1978) se refiere a electrones de espín  $1/2$ , el argumento dado allí, basado en la regla de Hume-Rothery,

es aplicable a un valor de  $m_f = \frac{2}{3}$  pero no para  $m_f = \frac{1}{2}$ .

La equivalencia entre el modelo de F.R.K. y la teoría de aleaciones (Rössler, Ramírez, 1976), sumado a los recientes esfuerzos para introducir correlación en teoría de aleaciones, sugieren conclusiones similares a las discutidas anteriormente (Rössler, Kiwi, Martínez, 1980; Rössler, Lazo, 1981). De hecho, de acuerdo con el trabajo de Rössler, Kiwi, Martínez (1980), el valor más bajo para el fondo de la banda electrónica se alcanza cuando  $\gamma = 1$ ; así este valor correspondería al estado más estable si  $m_d \ll 1$ . Por otro lado, para  $m_d \approx \frac{1}{2}$  y  $\gamma \approx -1$  aparece una zona de energías prohibidas en el medio de la banda electrónica; tal zona prohibida tiende a separar los estados ocupados y desocupados, por lo cual resulta energeticamente muy favorable un  $\gamma \approx -1$  si  $m_d \approx \frac{1}{2}$  (lo anterior es básicamente el criterio de Hume-Rothery para aleaciones; hacemos notar que el carácter tridimensional del sistema impide que la superestructura asociada a  $\gamma \approx -1$  lleve necesariamente a un estado aislador). Eventualmente la inclusión de degeneración de espín en los electrones "d" ampliaría la región con  $\gamma < 0$  pues en este caso aumenta la capacidad de la banda para aceptar electrones. Por otro lado un análisis más acabado del límite  $\gamma \rightarrow +1$  requiere incluir la repulsión entre electrones "d", que en tal caso se torna importante.

#### 3.4. COMPARACION DE RESULTADOS PARA CUMULOS DE UNO Y DOS ATOMOS

Resulta interesante comparar los resultados de la aproximación de Caron-Pratt con cúmulos de uno y dos átomos (i.e. trabajos de Rössler & Moraga 1980 y presente contribución respectivamente, los cuales denotaremos por ACPS y ACPD respectivamente). Tal comparación permiti-

rá estudiar las limitaciones del método de Caron-Pratt, ya que estas limitaciones deben llegar a ser menos importantes en la medida que crece el tamaño de la celda.

### 3.4.1. SOLUCIONES AISLADORAS

Si comparamos las soluciones aisladoras obtenidas con ambos métodos, debemos concluir que la energía libre  $F_0$  es menor cuando se usa ACPD, que cuando se usa ACPS, es decir,  $F_0(\text{ACPD}) \leq F_0(\text{ACPS})$  sobre todo el rango de estas soluciones. La igualdad  $F_0(\text{ACPD}) = F_0(\text{ACPS})$  es válida cuando la solución  $[32]_b$ ,  $[33]_b$  es el verdadero estado fundamental (es decir, cuando  $G > [t^2 - \epsilon_0^2] / |\epsilon_0|$ ); en este caso ACPD y ACPS son completamente equivalentes. Cuando el verdadero estado fundamental está dado por la ecuación  $[32]_c$ ,  $[33]_c$  se cumple la desigualdad  $F_0(\text{ACPD}) < F_0(\text{ACPS})$ , lo cual significa que el estado aislador de valencia mixta representa una mejor solución, que el estado aislador de valencia homogénea del trabajo de Rössler Moraga (1980), (para todo el rango de los parámetros que hacen que la solución correspondiente a  $[32]_c$ ,  $[33]_c$  sea válida).

### 3.4.2. SOLUCIONES METÁLICAS

Al comparar las soluciones metálicas obtenidas con ambos métodos, vemos que ahora la energía libre calculada con ACPS es menor que la energía libre calculada con ACPD, es decir,  $F_0(\text{ACPD}) > F_0(\text{ACPS})$  para la mayoría de las regiones donde la solución metálica es estable en ACPD. El resultado anterior, aparentemente extraño, resulta comprensible si recordamos las consideraciones hechas en el capítulo 1. Allí, para deducir la aproximación de Caron-Pratt

a partir de una condición extremal, fue necesario, para  $\Delta \neq 0$ , un cambio en las reglas de anticonmutación de fermiones. Se preservó la antisimetría de las funciones de onda sólo ante el intercambio de partículas dentro de la celda; por lo tanto, la migración electrónica de una celda a otra -- celda vecina no quedó bloqueada por la eventual ocupación de estados electrónicos en celdas vecinas. De tal modo, -- la aproximación de Caron-Pratt para cúmulos implica una -- disminución de la "energía del punto cero" del gas de Fermi; sin embargo, esta reducción llegaría a ser menos importante en la medida que crece el tamaño de la celda, porque entonces el principio de Pauli puede operar en una zona -- más amplia. Lo último explica el aumento en la energía libre para ACPD en relación con la energía libre para ACPS, para la mayor parte de la región metálica. Otra consecuencia que resulta de la comparación, es que la región metálica es más amplia para ACPS que para ACPD (ver figura 4).

### 3.5 QUIEBRE DE LA SIMETRIA ELECTRON-HUECO

El Hamiltoniano dado por la relación [6] tiene la siguiente simetría: excepto por una constante aditiva, es invariante ante el cambio simultáneo :  $E_0 \rightarrow -E_0$  ,  $f_L^+ \rightarrow f_L$  y  $d_L^+ \rightarrow d_L e^{i\delta_L}$  , para el caso de un electrón por átomo usando la aproximación de enlace estrecho; aquí  $e^{i\delta_L} = -1$  , si h conecta primeros vecinos. Los autoestados son también invariantes bajo tal cambio si redefinimos el estado vacío como el estado completo.

$$|0\rangle \rightarrow \prod_{L=1}^N d_L^+ f_L^+ |0\rangle$$

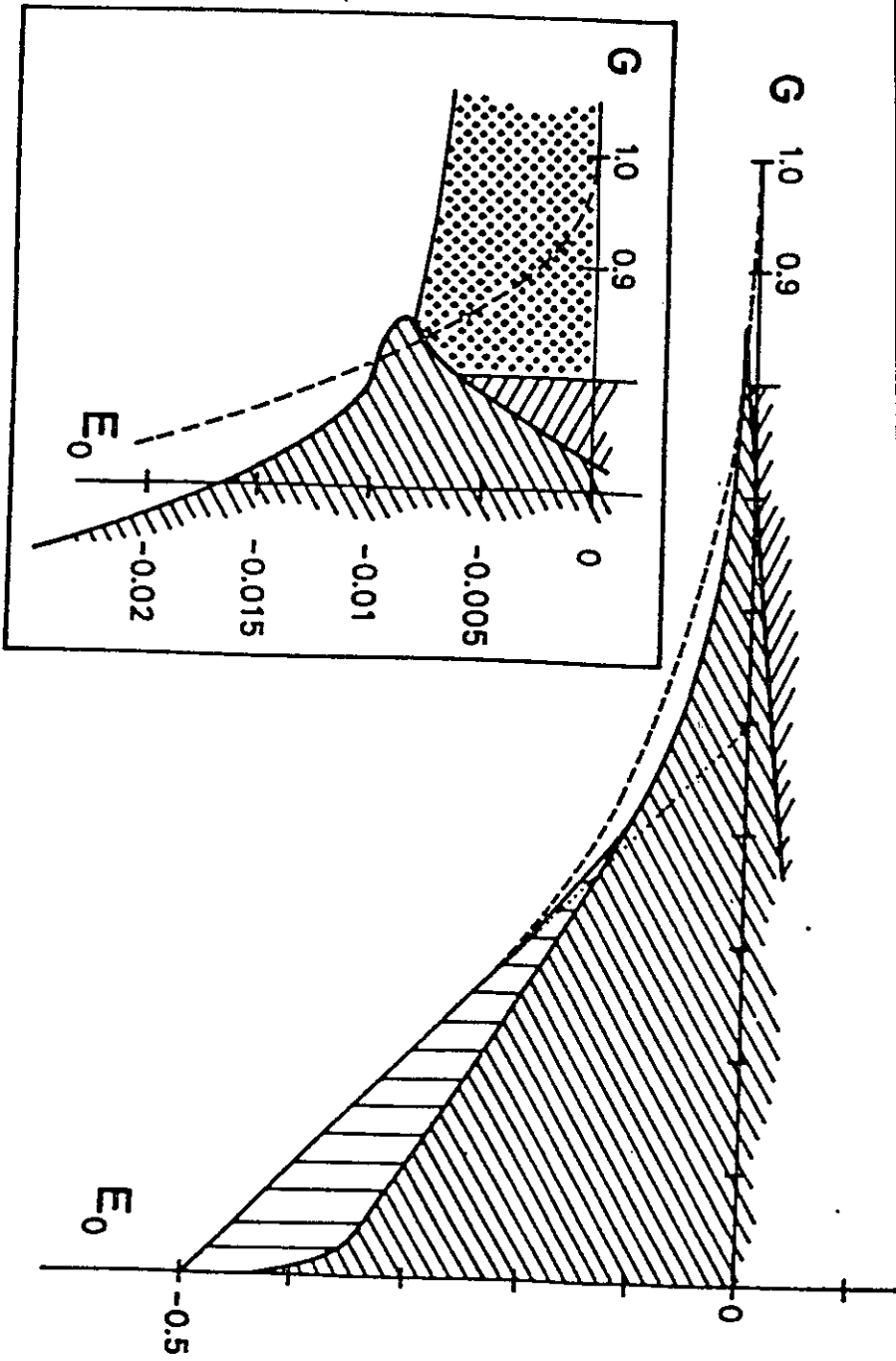
Esta simetría es generalmente conocida como la "simetría electrón-hueco"; de esta simetría se deducen varias consecuencias, muchas de las cuales han sido estudiadas en el apéndice E, en particular podemos citar aquí un par de ellas

$$F(-E_0, G) = F(E_0, G) - NE_0$$

$$\mathcal{M}_d(-E_0, G) = 1 - \mathcal{M}_d(E_0, G)$$

más aún, la forma de la región metálica en el espacio de parámetros debe ser simétrica ante el cambio  $E_0 \rightarrow -E_0$ . si comparamos estas condiciones de simetría con los resultados de ACPD mostrados en las figuras 4 y 5, es evidente que la aproximación de Caron-Pratt viola la simetría de inversión electrón-hueco.

El quiebre de la simetría de inversión electrón-hueco debido a la aproximación de Caron-Pratt, tiene su origen en el cambio implícito de las reglas de anticonmutación  $[d_i, d_j^\dagger]_+ = 0, i \neq j$  (para el Hamiltoniano [6]), por las reglas de conmutación  $[d_i, \langle d_j^\dagger \rangle]_- = 0$ , cuando reemplazamos operadores de creación y destrucción por sus promedios; al pasar del Hamiltoniano [6] al Hamiltoniano aproximado [23]. En otras palabras, el quiebre de la simetría de inversión electrón-hueco es otra consecuencia del conflicto entre la aproximación de Caron-Pratt para cúmulos y el principio de Pauli.



E.F. EN  $\mathcal{K}_5 \oplus \mathcal{K}_6$  (METALLICO)



E.F. FISLERDOR V.M.



E.F. EN  $\mathcal{K}_3 \oplus \mathcal{K}_5 \oplus \mathcal{K}_6$  (METALLICO)



E.F. FISLERDOR



E.F. EN  $\mathcal{K}_1 \oplus \mathcal{K}_3$  (METALLICO)

FIGURA 4

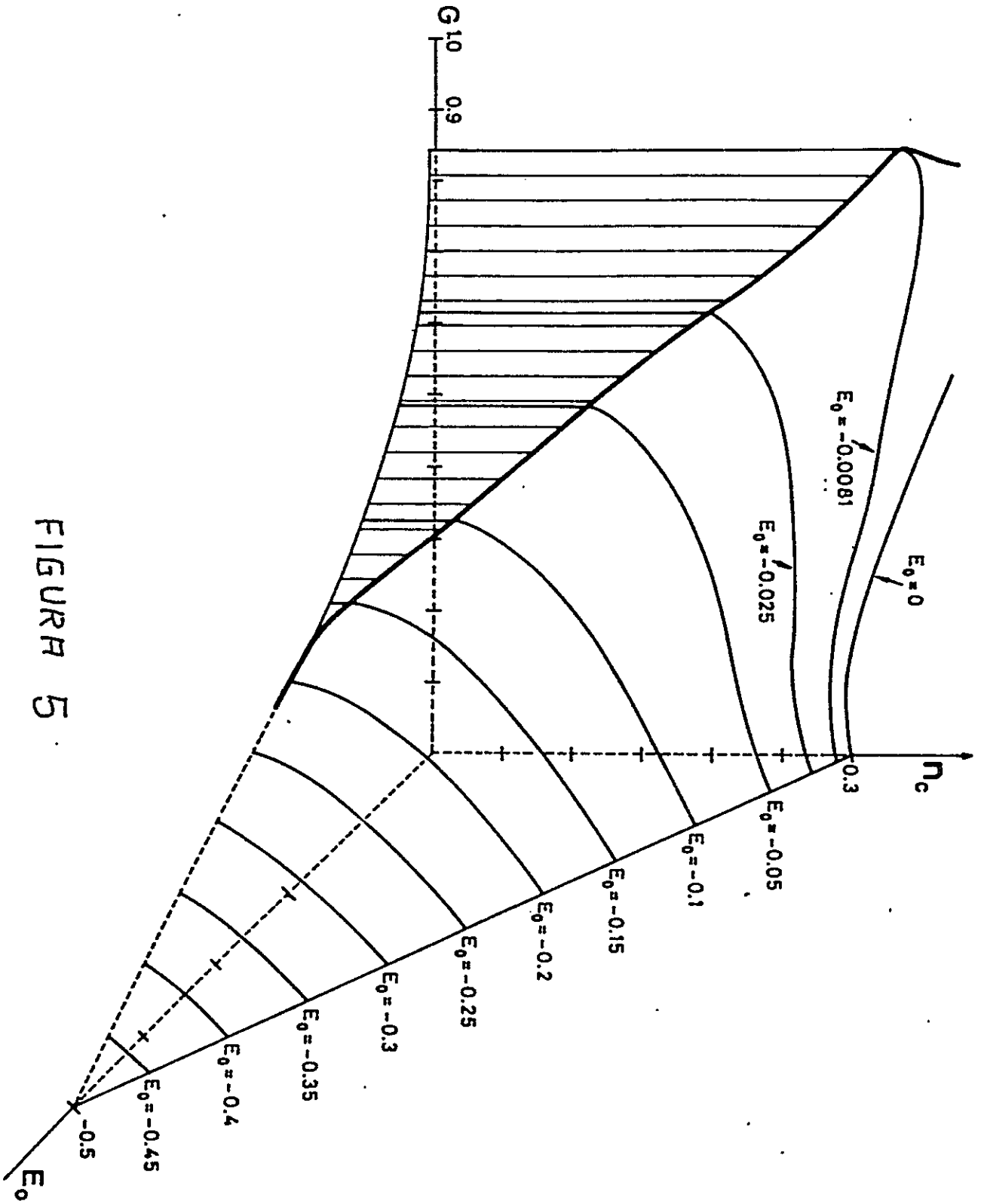


FIGURA 5

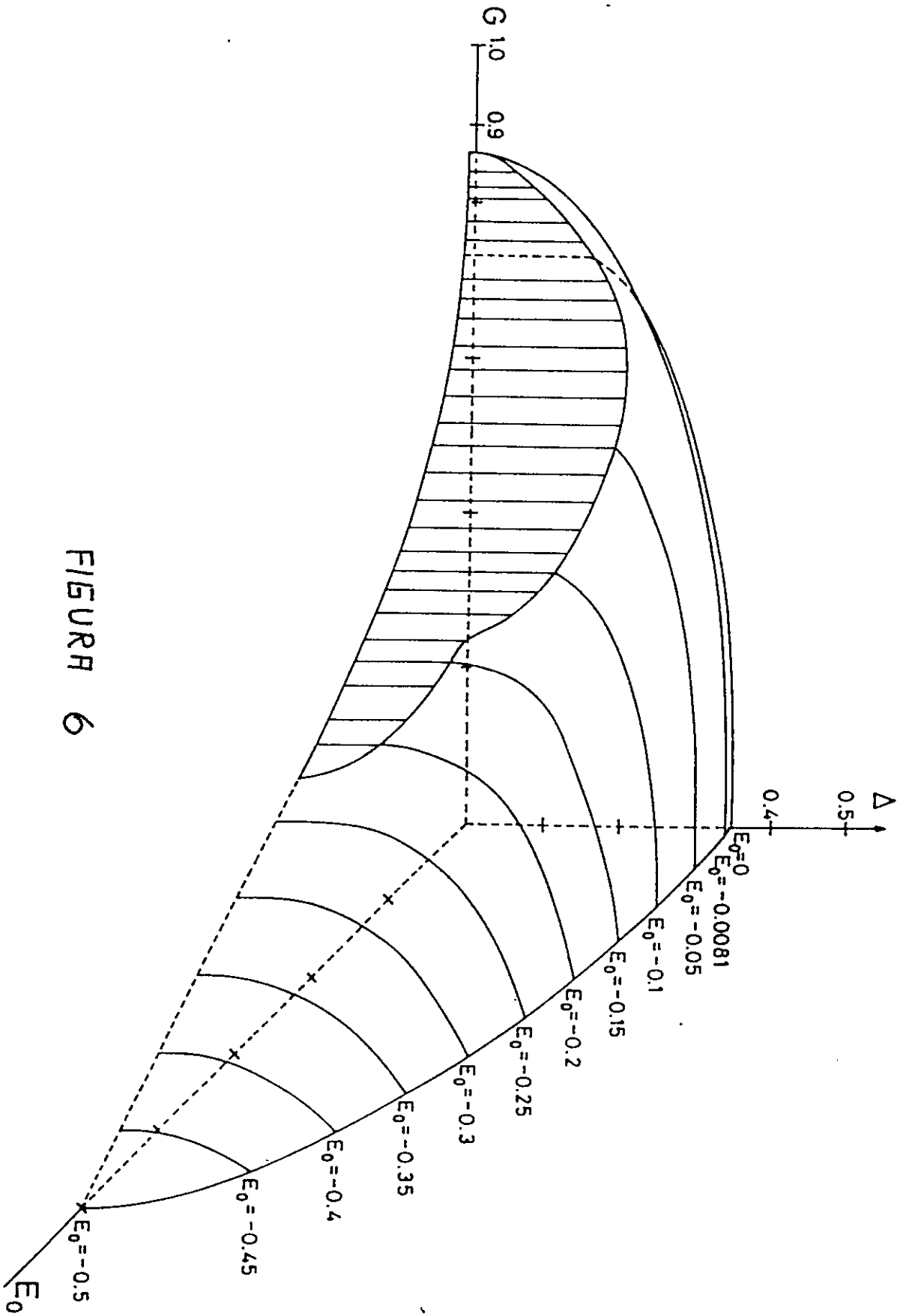


FIGURA 6



#### 4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo hemos analizado el modelo de F.R.K. mediante el método de Caron-Pratt para un cúmulo de dos átomos. Encontramos que el sistema puede realizar transiciones de fase de primer y segundo orden con respecto al cambio en el valor de los parámetros característicos del Hamiltoniano. Las transiciones de primer orden ocurren para valores grandes de la interacción electrón-electrón  $G$ . Esto último concuerda cualitativamente con los resultados obtenidos por Schweitzer (1978) y Rössler, Moraga (1980). Sin embargo la comparación entre nuestros resultados, obtenidos con un cúmulo de dos átomos, y el tratamiento para cúmulos de un átomo (Rössler, Moraga, 1980), nos ha mostrado las dificultades de la aproximación de Caron-Pratt en relación al principio de Pauli en el caso metálico. Estas dificultades fueron también evidenciadas en la derivación de las condiciones de autoconsistencia de Caron-Pratt a partir de un principio minimal, a pesar de que dichas dificultades pueden llegar a ser menos importantes en la medida que crezca el tamaño del cúmulo. Estas dificultades no existen en el caso aislador. Eventualmente, la aproximación de Caron-Pratt sería más conveniente para analizar sistemas de Bosones, ya que en este caso, las correspondientes relaciones de conmutación se cumplen sin provocar ningún cambio en la estructura del espacio de Hilbert.

A P E N D I C E A

Demostraremos en este apéndice que la condición para que  $F_0$  sea un extremal es:  $\langle\langle d_{\alpha i}^+ \rangle\rangle_0 = \Delta_{\alpha i}^*$

Apliquemos la desigualdad de Feynmann

$$-\log \text{Tr} (e^{-\hat{A}}) \leq -\log \text{Tr} (e^{-\hat{A}_0}) + \frac{\text{Tr} \{ e^{-\hat{A}_0} [\hat{A} - \hat{A}_0] \}}{\text{Tr} (e^{-\hat{A}_0})} \quad [A.1]$$

cuando  $\hat{A} = (\hat{H} - \mu \hat{N})\beta$     y     $\hat{A}_0 = (\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})\beta$

con  $\mu$  sujeto a la condición  $\langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_{\mu} = N_e$

y con  $\mu_0$  sujeto a la condición  $\langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0 |_{\mu_0} = N_e$  ;

en ambos casos  $N_e$  es el número de electrones, es decir, un dato preestablecido. Sumemos el término  $\beta \mu N_e$  a ambos lados de la relación [A.1]

$$\left\{ -\log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} + \beta \mu N_e \right\} \leq -\log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})} +$$

$$+ \beta \langle\langle \hat{H} - \mu \hat{N} - \hat{H}_0 + \mu_0 \hat{N} \rangle\rangle_0 + \beta \mu N_e$$

con lo cual nos queda :

$$\left\{ -\log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} + \beta\mu N_e \right\} \leq -\log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0\hat{N})} + \beta\mu_0 N_e + \beta \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0$$

$$\left\{ -k_B T \log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} + \mu N_e \right\} = F \leq F_0 = -k_B T \log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0\hat{N})} + \mu_0 N_e + \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0 \quad [A.2]$$

Antes de aplicar las condiciones de extremo necesitamos -- calcular una expresión para la derivada de:  $\log \text{Tr} [f(\hat{A}_\lambda)]$

Sea  $f(\hat{A}_\lambda)$  una función del operador  $\hat{A}_\lambda$ , el cual a su vez depende del parámetro  $\lambda$ ; supongamos que  $f(x)$  es expandible en serie de Taylor:

$$f(x) = \sum_n f_n x^n$$

entonces  $\text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \text{Tr} \left( \sum_n f_n (\hat{A}_\lambda)^n \right)$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \text{Tr} \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} f(\hat{A}_\lambda) \right)$$

$$'' = \text{Tr} \left( \sum_n f_n \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{A}_\lambda)^n \right)$$

$$'' = \sum_n f_n \text{Tr} \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{A}_\lambda)^n \right)$$

PERO :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{A}_\lambda)^n = & \left\{ \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} (\hat{A}_\lambda)^{n-1} + \hat{A}_\lambda \left( \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} \right) \hat{A}_\lambda^{n-2} + \dots \right. \\ & \left. + (\hat{A}_\lambda)^{n-1} \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} \right\} \end{aligned}$$

usando además las propiedades de la traza:

$$i) \quad \text{Tr} (\hat{A} + \hat{B}) = \text{Tr} (\hat{A}) + \text{Tr} (\hat{B})$$

$$ii) \quad \text{Tr} (\hat{A} \hat{B} \hat{C}) = \text{Tr} (\hat{C} \hat{A} \hat{B}) = \text{Tr} (\hat{B} \hat{C} \hat{A})$$

obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \sum_n f_n \cdot n \cdot \text{Tr} \left( \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} (\hat{A}_\lambda)^{n-1} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \text{Tr} \left( \sum_n \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} \cdot n \cdot f_n (\hat{A}_\lambda)^{n-1} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \text{Tr} \left( \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} \sum_n n f_n(\hat{A}_\lambda)^{n-1} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} f(\hat{A}_\lambda) = \text{Tr} \left( \frac{\partial \hat{A}_\lambda}{\partial \lambda} \frac{\partial f}{\partial \hat{A}_\lambda} \right) \quad [A.3]$$

Nótese que esta deducción depende críticamente de las propiedades de la traza.

Si aplicamos la expresión anterior cuando

$$f(\hat{A}_\lambda) = e^{-\beta(\hat{H}_0(\Delta) - \mu_0 \hat{N})}$$

obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0(\Delta) - \mu_0 \hat{N})} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}_0(\Delta) - \mu_0 \hat{N})} \left( -\beta \frac{\partial \hat{H}_0(\Delta)}{\partial \Delta} \right) \right\}$$

tomando Logaritmo antes de derivar, tenemos

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})} = (-\beta) \frac{\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})} \left( \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \Delta} \right)}{\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \left\{ -k_B T \log \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu_0 \hat{N})} \right\} = \ll \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \Delta} \gg_0 \quad [A.4]$$

Minimicemos ahora  $F_0$  dado por [A.2] con respecto al parámetro

$$\Delta_{\alpha i}^*$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} = \left[ \frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right]_{\mu_0} + \left[ \frac{\partial F_0}{\partial \mu_0} \right]_{\Delta_{\alpha i}^*} \cdot \left[ \frac{\partial \mu_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right]_{\Delta_{\beta j}^*} \quad [A.5]$$

(nótese que  $\mu_0$  depende de  $\Delta_{\alpha i}^*$  a través de la relación [1])

$$\left[ \frac{\partial F_0}{\partial \mu_0} \right]_{\Delta_{\alpha i}^*} = - \langle \hat{N} \rangle_0 + \frac{\partial}{\partial \mu_0} \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0 + N = \frac{\partial}{\partial \mu_0} \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0$$

como

$$\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0 = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ \langle d_{\alpha i}^+ \rangle_0 \langle d_{\beta j} \rangle_0 - \langle d_{\alpha i}^+ \rangle_0 \Delta_{\beta j} - \Delta_{\alpha i}^* \langle d_{\beta j} \rangle_0 \right\}$$

concluimos

$$\left[ \frac{\partial F_0}{\partial \mu_0} \right]_{\Delta_{\alpha i}^*} = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu_0} \langle d_{\alpha i}^+ \rangle_0 \left[ \langle d_{\beta j} \rangle_0 - \Delta_{\beta j} \right] + \frac{\partial}{\partial \mu_0} \langle d_{\beta j} \rangle_0 \left[ \langle d_{\alpha i}^+ \rangle_0 - \Delta_{\alpha i}^* \right] \right\} \quad [A.6]$$

Calculemos ahora el término  $\left[ \frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right]_{\mu_0, \Delta_{\beta j}^*}$  de [A.5]; usando [A.4] tenemos

$$\left[ \frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right]_{\mu_0, \Delta_{\beta j}^*} = \langle \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \rangle_0 + \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \langle \hat{H} - \hat{H}_0 \rangle_0$$

$$i) \left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right\rangle \right\rangle_0 = \left\langle \left\langle \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \{d_{\beta j}\} \right\rangle \right\rangle_0$$

$$\left\langle \left\langle \frac{\partial \hat{H}_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right\rangle \right\rangle_0 = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{\alpha \in i \\ \beta \in j}} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0$$

$$ii) \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle \hat{H} - \hat{H}_0 \right\rangle \right\rangle_0 = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{k \in l \\ \beta \in j}} t_{k\beta}^{lj} \left\{ \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{\beta j} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{k\ell}^* \right] \right\} - \sum_{j \neq i} \sum_{\beta \in j} t_{\alpha\beta}^{ij} \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0$$

finalmente:

$$\left[ \frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right]_{\mu_0, \Delta_{\beta j}^*} = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{k \in l \\ \beta \in j}} t_{k\beta}^{lj} \left\{ \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{\beta j} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{k\ell}^* \right] \right\} \quad [A.7]$$

Reemplazando [A.6] y [A.7] en [A.5] obtenemos

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{k \in l \\ \beta \in j}} t_{k\beta}^{lj} \left\{ \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{\beta j} \right] + \right.$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \left\langle \left\langle d_{\beta j} \right\rangle \right\rangle_0 \left[ \left\langle \left\langle d_{k\ell}^+ \right\rangle \right\rangle_0 - \Delta_{k\ell}^* \right] \right\} + \dots$$

$$\dots + \sum_{l+j} \sum_{\substack{k \in l \\ \beta \in j}} t_{kp}^{lj} \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \right) \left\{ \frac{\partial \langle d_{kl}^+ \rangle_0}{\partial \mu_0} [\langle d_{\beta j} \rangle_0 - \Delta_{\beta j}] + \right. \\ \left. + \frac{\partial \langle d_{\beta j} \rangle_0}{\partial \mu_0} [\langle d_{kl}^+ \rangle_0 - \Delta_{kl}^*] \right\}$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} = \sum_{l+j} \sum_{\substack{k \in l \\ \beta \in j}} t_{kp}^{lj} \left\{ \left[ \frac{\partial \langle d_{kl}^+ \rangle_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} + \frac{\partial \mu_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \cdot \frac{\partial \langle d_{kl}^+ \rangle_0}{\partial \mu_0} \right] (\langle d_{\beta j} \rangle_0 - \Delta_{\beta j}) + \right.$$

$$\left. + \left[ \frac{\partial \langle d_{\beta j} \rangle_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} + \frac{\partial \mu_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} \cdot \frac{\partial \langle d_{\beta j} \rangle_0}{\partial \mu_0} \right] (\langle d_{kl}^+ \rangle_0 - \Delta_{kl}^*) \right\} \quad [A.8]$$

Para lograr un extremal de  $F_0$  basta hacer  $\frac{\partial F_0}{\partial \Delta_{\alpha i}^*} = 0$ , lo cual se consigue imponiendo la relación de autoconsistencia

$$\langle d_{kl}^+ \rangle_0 = \Delta_{kl}^* \quad \forall k, l \quad [A.9]$$

Notese que esta condición también implica que  $F_0$  sea extremal respecto a  $\mu_0$ , ver relación [A.6]



A P E N D I C E B

A continuación escribimos las matrices correspondientes a cada uno de los subespacios  $\mathcal{H}_n$ , usando la base anotada en la relación [26], asimismo escribimos las autoenergías  $E_n$  correspondientes al estado fundamental de cada subespacio.

Por simplicidad, a cada matriz representante de cada subespacio le hemos restado la matriz

$$\left( E_0 + \frac{E}{2} - 2\mu \right) \underline{\mathbb{1}}$$

donde  $\underline{\mathbb{1}}$  representa la matriz identidad, las matrices que resultan son :

$$\underline{\mathcal{H}}_1 : \quad h_1 = (S - E_0) \underline{\mathbb{1}} + \begin{bmatrix} \mu & \kappa \\ \kappa & -t \end{bmatrix}, \quad \begin{aligned} S &= \mu - \frac{E}{2} \\ \kappa &= -t(z-1)A\sqrt{2} \end{aligned}$$

$$E_1 = -\frac{(t+\mu)}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(t+\mu)^2 + 4\kappa^2}$$

aca  $E_1$  representa el estado base de  $\hat{h}_1$ ; y en general denotaremos por  $E_n$  al estado base de  $\mathcal{H}_n$ ;  $n = 1, 2, \dots, 6$ .

$$\underline{H_2} : h_2 = (s - \bar{E}_0) \underline{1} + \begin{bmatrix} t & \kappa \\ \kappa & -\mu \end{bmatrix}$$

$$E_2 = \left( \frac{t - 3\mu}{2} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{(t + \mu)^2 + 4\kappa^2}$$

$$\underline{H_3} : h_3 = (\bar{E}_0 - s) \underline{1} + \begin{bmatrix} \mu - \bar{G} & \kappa \\ \kappa & -t \end{bmatrix}$$

$$E_3 = \left( \frac{4\bar{E}_0 - t + \bar{G} - 5\mu}{2} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{(\mu + t - \bar{G})^2 + 4\kappa^2}$$

$$\underline{H_4} : h_4 = (\bar{E}_0 - s) \underline{1} + \begin{bmatrix} t & \kappa \\ \kappa & \bar{G} - \mu \end{bmatrix}$$

$$E_4 = \left( \frac{4\bar{E}_0 + t + 3\bar{G} - 7\mu}{2} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{(t + \mu - \bar{G})^2 + 4\kappa^2}$$

$$\underline{H_5} : h_5 = \begin{bmatrix} s & \kappa & 0 & 0 \\ \kappa & -t & \frac{\bar{G}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\bar{G}}{2} & t & \kappa \\ 0 & 0 & \kappa & -s \end{bmatrix}$$

$$E_5 = \left( \bar{E}_0 + \frac{\bar{G}}{2} - 2\mu \right) - \sqrt{\frac{A}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 - 4B^2}}$$

$$\text{con } A = (t^2 + s^2 + 2\kappa^2 + \left(\frac{\bar{G}}{2}\right)^2)$$

$$\gamma \quad B = \left( (ts)^2 + 2ts\kappa^2 + \left(\frac{\bar{G}}{2}\right)^2 s^2 + \kappa^4 \right)$$

$h_6$  : En este caso la matriz correspondiente es la misma que la matriz  $h_5$ , por lo que resulta una degeneración energética.

A P E N D I C E C

En este apéndice mostraremos el procedimiento a seguir para buscar el autoestado de la suma directa  $(\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3)$  que minimice la energía libre  $F_0$ , con las condiciones de autoconsistencia adecuadas.

En el apéndice B se dió la forma de las matrices  $h_1$  y  $h_3$  y en el texto, relación [26], se dió la base del espacio total, en nuestro caso solo necesitamos los elementos de la base correspondientes a  $\mathcal{H}_1$  y  $\mathcal{H}_3$ , de tal modo que la ecuación de autovalores quede:

$$\begin{pmatrix} h_1 & 0 \\ 0 & h_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \eta \\ \delta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \eta \\ \delta \end{pmatrix}, \text{ con } \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \eta \\ \delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}_{\in \mathcal{H}_1} \oplus \begin{pmatrix} \eta \\ \delta \end{pmatrix}_{\in \mathcal{H}_3}$$

donde por comodidad escribimos (ver apéndice B)

$$h_1 = (-E_0 + S) \underline{\mathbb{1}} + \begin{bmatrix} \mu & \kappa \\ \kappa & -t \end{bmatrix}, \quad S = \mu - \frac{\epsilon}{2}$$

$$\gamma \quad h_3 = (E_0 - S) \underline{\mathbb{1}} + \begin{bmatrix} \mu - \epsilon & \kappa \\ \kappa & -t \end{bmatrix}$$

La primera condición que se debe cumplir es que -- los autovalores  $\bar{E}_1$  y  $\bar{E}_3$  de los estados fundamentales --- sean iguales  $E_1 = E_3$ , ello nos lleva a la condición :

$$\sqrt{(\mu - \epsilon + t)^2 + 4\kappa^2} - \sqrt{(\mu + t)^2 + 4\kappa^2} = 4E_0 - 4\mu + \epsilon \quad [C.1]$$

junto con la condición  $\mu < t$  que asegura que  $E_1 = E_3 < E_2, E_4$ .  
Imponemos la condición de normalización para el autovector  $|\Psi_{E.F.}\rangle$  del estado fundamental

$$\langle \Psi_{E.F.} | \Psi_{E.F.} \rangle = 1 \quad \text{con} \quad |\Psi_{E.F.}\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \mu \\ \delta \end{pmatrix}$$

lo que en la base de nuestro espacio queda expresado como:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \mu^2 + \delta^2 = 1 \quad [C.2]$$

La condición  $\langle\langle \hat{N} \rangle\rangle_0 = 2$  nos lleva a la siguiente ecuación:

$$\beta^2 + 2\mu^2 + 3\delta^2 = 2 \quad [C.3]$$

finalmente la ecuación de autoconsistencia

$$\Delta = \langle\langle d_A \rangle\rangle_0 \quad [20]_a$$

que expresado en función de operadores  $d_1$  y  $d_2$  queda

$$\Delta = \frac{\langle\langle d_1 \rangle\rangle_0}{\sqrt{2}} + \frac{\langle\langle d_2 \rangle\rangle_0}{\sqrt{2}}$$

PERO  $\langle\langle d_2 \rangle\rangle_0 = 0$  PUES  $\langle\langle d_A \rangle\rangle_0 = \langle\langle d_B \rangle\rangle_0$

LUEGO  $\Delta = \frac{\langle\langle d_1 \rangle\rangle_0}{\sqrt{2}}$  [C.4]

y en función de los parámetros del estado fundamental nos queda :

$$\Delta = \frac{\alpha\beta + \gamma\delta}{\sqrt{2}} \quad [C.5]_a$$

PERO COMO  $\kappa = -t(z-1)\Delta\sqrt{2}$

OBTENEMOS  $\kappa = -t(z-1)(\alpha\beta + \gamma\delta)$  [C.5]\_b

De la ecuación de autovalores obtenemos :

$$\left. \begin{aligned} \alpha(X + E_0 - 2S - \frac{E}{2}) &= \beta\kappa \\ \beta(X + E_0 - S + t) &= \alpha\kappa \end{aligned} \right\} [C.6]_a$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma(X - E_0 + \frac{E}{2}) &= \delta\kappa \\ \delta(X - E_0 + S + t) &= \gamma\kappa \end{aligned} \right\} [C.6]_b$$

con  $X = E =$  autoenergía del estado fundamental de  $\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_3$ .

combinando las ecuaciones [c. 6] obtenemos:

$$\frac{\alpha^2}{\beta^2} = \frac{(X+E_0 - S+t)}{(X+E_0 - 2S - \bar{G}/2)} > 0 \quad [c.7]_a$$

$$\frac{\mu^2}{\delta^2} = \frac{(X-E_0 + S+t)}{(X-E_0 + \bar{G}/2)} > 0 \quad [c.7]_b$$

Por su parte

$$k^2 = (X+E_0 - S+t)(X+E_0 - 2S - \bar{G}/2) > 0 \quad [c.8]_a$$

$$k^2 = (X-E_0 + S+t)(X-E_0 + \bar{G}/2) > 0 \quad [c.8]_b$$

Si ahora mezclamos las ecuaciones [c. 2] y [c. 3] obtenemos:

$$2\alpha^2 + \beta^2 = \delta^2 \quad [c.9]$$

al aplicar [c.7]<sub>a</sub> a la relación anterior nos queda

$$\alpha^2 \left[ \frac{3(X+E_0) + 2t - 4S - \bar{G}/2}{(X+E_0 - S+t)} \right] = \delta^2 \quad [c.10]$$

y al combinar  $[c.8]_a$  y  $[c.8]_b$  se tiene

$$X = \left[ \frac{2(s-t)(s-E_0) - t\bar{E}}{4(s-E_0) + \bar{E}} \right] \quad [c.11]$$

Por otra parte al usar la ecuación de normalización

$$1 = \alpha^2 \left[ 1 + \frac{\beta^2}{\alpha^2} \right] + \sigma^2 \left[ 1 + \frac{\chi^2}{\sigma^2} \right]$$

combinada con las ecuaciones  $[c.7]_a$  y  $[c.7]_b$  obtenemos una ecuación para  $\alpha$  y  $\sigma$  que junto con la ecuación  $[c.5]$  y  $[c.10]$  nos dan una relación entre  $X$  y  $S$ , es decir, entre la autoenergía del estado fundamental y el potencial químico (recuérdese que  $S = \mu - \bar{E}/2$ )

$$0 = [4X + 2E_0 - 4S + 2t] [3X - 3E_0 + S + tz + \bar{E}] - \\ - [X - E_0 + \frac{\bar{E}}{2}] [4X - 2E_0 + 2t + \bar{E}] \quad [c.12]$$

si ahora usamos la expresión para  $X$  dada por  $[c.11]$ , obtenemos una expresión para el potencial químico  $\mu$  en función de los parámetros del sistema  $E_0, t, z, \bar{E}$ . Hacemos notar -- que  $[c.11]$  y  $[c.12]$  implican  $[c.1]$ .



Otra magnitud interesante de evaluar es :

$$n_f = \frac{1}{2} \langle \langle f_1^\dagger f_1 + f_2^\dagger f_2 \rangle \rangle_0 ; \text{ usando que}$$

$$|\psi\rangle = [\alpha + \beta d_1^\dagger + \gamma f_1^\dagger f_2^\dagger + \delta d_1^\dagger f_1^\dagger f_2^\dagger] |0\rangle$$

$$\text{SE TIENE} \quad n_f = \frac{1}{2} [\gamma^2 + \delta^2] \quad [C.13]$$

Debemos recordar algunas condiciones que deben cumplir los parámetros, a parte de las ya dadas en este apéndice:

$$i) \quad \frac{\alpha^2}{\delta^2} > 0 \quad \text{i.e.} \quad \left[ \frac{3(X+E_0) + 2t - 4S - G/2}{(X+E_0 - S + t)} \right] > 0$$

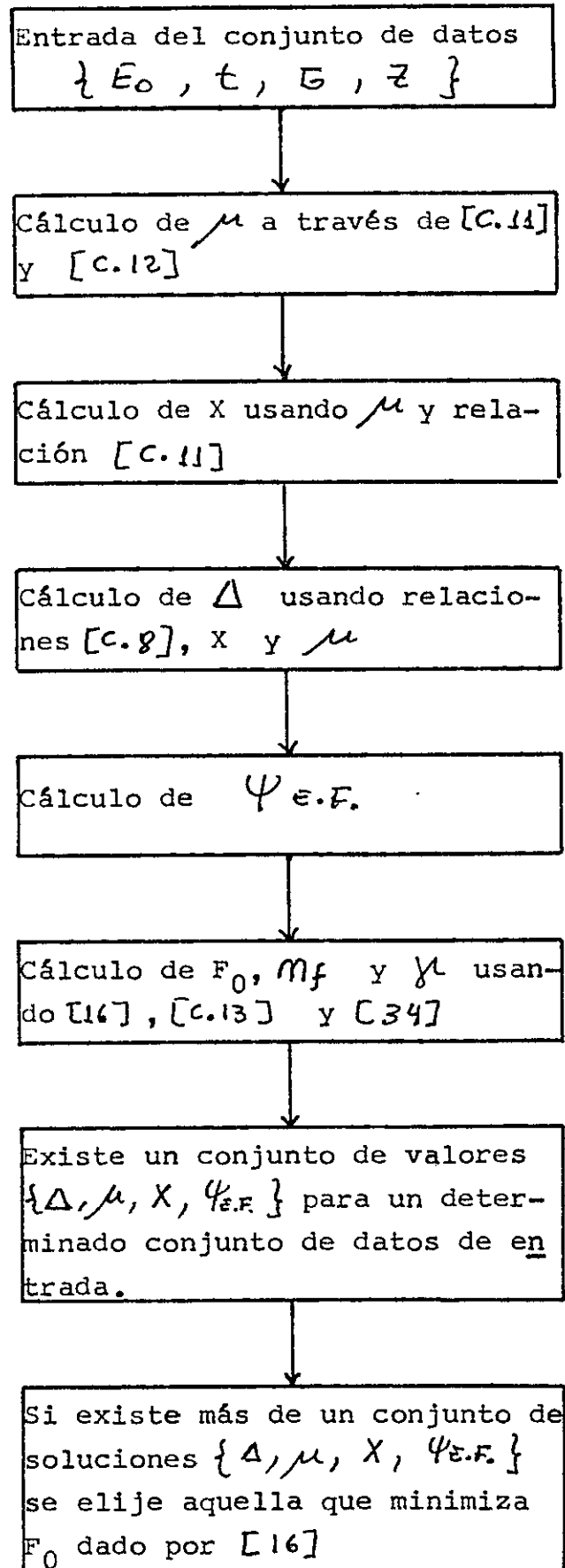
ii) Si queremos que la solución  $\Delta \neq 0$  sea estable debemos imponer

$$F_0(\Delta \neq 0) < F_0(\Delta = 0)$$

donde  $F_0$  es la energía libre correspondiente a la relación [16], teniéndose para  $F_0(\Delta = 0)$  las expresiones [33].

A continuación mostramos un diagrama de flujo para obtener la solución.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA OBTENER LA SOLUCION



A P E N D I C E D

Estudiaremos la relación entre  $\Delta$  y la fluctuación del número de electrones por sitio.

La fluctuación en el número de electrones por celda,  $(\Delta N_e^2)$ , viene definida por:

$$(\Delta N_e^2) = \langle\langle (\hat{N}_e - \langle\langle \hat{N}_e \rangle\rangle_0)^2 \rangle\rangle_0 \quad [D.1]_a$$

o bien  $(\Delta N_e^2) = \langle\langle \hat{N}_e^2 \rangle\rangle_0 - \langle\langle \hat{N}_e \rangle\rangle_0^2 \quad [D.1]_b$

Usemos para el análisis el espacio  $\mathcal{H}_5$  por fijar ideas; expresemos el estado fundamental de  $h_5$  en la forma

$$|\psi_{E.F.}\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \quad [D.2]$$

Usando los vectores bases indicados en [26] obtenemos

$$\langle\langle \hat{N}_e^2 \rangle\rangle_0 = |\alpha|^2 + 4(|\beta|^2 + |\gamma|^2) + 9|\delta|^2 \quad [D.3]$$

$$\gamma \langle \hat{N}_e \rangle_0 = |\alpha|^2 + 2(|\beta|^2 + |\gamma|^2) + 3|\delta|^2 = 2 \quad [D.4]$$

(el 2 que aparece en [D.4] es debido a condición [20]<sub>b</sub>) si usamos la normalización de  $|\Psi_{e,f}\rangle$  obtenemos

$$1 = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 \quad [D.5]$$

usando [D.4] y [D.5] obtenemos  $|\alpha| = |\delta|$

luego  $(\Delta N_e^2) = 2|\alpha|^2 \quad [D.6]$

pero  $\Delta = \frac{(\alpha\beta + \gamma\delta)}{\sqrt{2}}$ , según relación [C.5]

finalmente  $\Delta = \alpha \left( \beta + \gamma \operatorname{signo} \left( \frac{\delta}{\alpha} \right) \right) \quad [D.7]$

Por lo tanto, es muy claro que el valor del parámetro  $\Delta$  está directamente relacionado con la fluctuación en el número de electrones por celda pues

1) si  $(\Delta N_e^2) = 0 \Rightarrow \alpha = 0$ , luego  $\Delta = 0 \Rightarrow$

estado aislador, no fluctúa el número de electrones.

ii) si  $(\Delta N_e^2) \neq 0 \Rightarrow \alpha \neq 0$  , luego en general  $\Delta \neq 0 \Rightarrow$  estado metálico, fluctúa el número de electrones.

A P E N D I C E E

Consideremos los operadores  $\{f_L, d_L\}$  y sus hermiticos  $\{f_L^\dagger, d_L^\dagger\}$ ; las reglas de conmutación de tales operadores junto a su acción ante el vacío,  $f_L |0\rangle = 0 = d_L |0\rangle$ , forman una cierta estructura matemática que ha servido como base para el presente problema físico; en particular podemos generar los posibles estados del sistema aplicando  $f_L^\dagger$  y  $d_L^\dagger$  sobre el vacío ( $2^{2N}$  estados al no limitar el número de electrones  $N_e$  del sistema, donde  $N$  representa el número de sitios del cristal).

Consideremos ahora los operadores  $\{\bar{f}_L, \bar{d}_L\}$  definidos por

$$\bar{f}_L = f_L^\dagger \quad \bar{d}_L = d_L^\dagger e^{ig \cdot L} \quad [E.1]_a$$

$$f_L = \bar{f}_L^\dagger \quad d_L = \bar{d}_L^\dagger e^{ig \cdot L} \quad [E.1]_b$$

con  $e^{ig \cdot h} = -1$  si  $h$  conecta primeros vecinos ( $g = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$  para cristal cúbico simple por ejemplo). Definimos igualmente

$$|\bar{0}\rangle = \prod_L^N d_L^\dagger f_L^\dagger |0\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Los estados monoeléctrónicos} \\ \text{están completamente ocupados} \end{array} \right\} \quad [E.2]$$

La estructura matemática asociada a  $\{ f_L, d_L, |0\rangle \}$  es totalmente isomorfa a la asociada a los operadores y vectores  $\{ \bar{f}_L, \bar{d}_L, |\bar{0}\rangle \}$  recién definidos; en efecto, se tienen las reglas de conmutación:

$$\left. \begin{array}{l} [\bar{f}_L, \bar{f}_n]_+ = 0 = [\bar{d}_L, \bar{d}_n]_+ ; \quad [\bar{f}_L, \bar{d}_n] = 0 \\ [\bar{f}_L, \bar{f}_n^\dagger]_+ = \delta_{Ln} = [\bar{d}_L, \bar{d}_n^\dagger]_+ ; \quad [\bar{f}_L, \bar{d}_n^\dagger]_+ = 0 \end{array} \right\} [E.3]$$

$$\text{y} \quad \bar{f}_L |\bar{0}\rangle = 0 \quad , \quad \bar{d}_L |\bar{0}\rangle = 0 \quad [E.4]$$

La relación [E.4] sigue del hecho que  $f_L^\dagger f_L^\dagger = 0 = d_L^\dagger d_L^\dagger$

Reemplace las definiciones [E.1]<sub>a,b</sub> en el Hamiltoniano [6] (todavía no aproximado); usando que

$$f_L^\dagger f_L = \bar{f}_L \bar{f}_L^\dagger = 1 - \bar{f}_L^\dagger \bar{f}_L \quad \text{y} \quad d_L^\dagger d_L = 1 - \bar{d}_L^\dagger \bar{d}_L$$

concluimos

$$\hat{H} = \sum_{L,h} t_h d_L^\dagger d_{L+h} + \sum_L f_L^\dagger f_L [E_0 + \epsilon d_L^\dagger d_L] =$$

$$= \sum_{L,h} t_h \bar{d}_L \bar{d}_{L+h}^\dagger e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{h}} + \sum_L (1 - \bar{f}_L^\dagger \bar{f}_L) [E_0 + \epsilon (1 - \bar{d}_L^\dagger \bar{d}_L)] \quad [E.5]$$

como nos estamos limitando a una banda proveniente de la aproximación de enlace estrecho, cuyo centro es el cero de energía,  $t_h \neq 0$  sólo si  $h$  conecta primeros vecinos, se tiene

$$t_h e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{h}} = -t_h \quad \gamma \quad \bar{d}_L \bar{d}_{L+h}^\dagger = -\bar{d}_{L+h}^\dagger \bar{d}_L$$

de este modo concluimos

$$\sum_{L,h} t_h d_L^\dagger d_{L+h} + \sum_L f_L^\dagger f_L [E_0 + \epsilon d_L^\dagger d_L] =$$

$$= \sum_{L,h} t_h \bar{d}_L^\dagger \bar{d}_{L+h} + \sum_L \bar{f}_L^\dagger \bar{f}_L [-E_0 + \epsilon \bar{d}_L^\dagger \bar{d}_L] +$$

$$+ (E_0 + \epsilon) N - \epsilon \hat{N}_e \quad [E.6]_a$$



relación que expresamos en la forma

$$\hat{H}(d, f, E_0) = \hat{H}(\bar{d}, \bar{f}, -E_0) + (E_0 + G)N - G\hat{N}_e \quad [E.6]_b$$

acá  $N$  es el número de celdas y

$$\hat{N}_e = \sum_L [f_L^\dagger f_L + d_L^\dagger d_L] \quad , \quad \hat{N}_e = \sum_L [\bar{f}_L^\dagger \bar{f}_L + \bar{d}_L^\dagger \bar{d}_L] \quad [E.7]_{a,b}$$

son los operadores "Número de Electrones" y "Número de Huecos" respectivamente; se verifica

$$\hat{N}_e = 2N - \hat{N}_e \quad [E.8]$$

Consideremos un autoestado de energía de  $\hat{H}(d, f, E_0)$

$$\hat{H}(d, f, E_0) |\Psi\rangle = E(E_0, N_e) |\Psi\rangle \quad [E.9]_a$$

$$\hat{N}_e |\Psi\rangle = N_e |\Psi\rangle \quad [E.9]_b$$

con  $|\psi\rangle = \Psi(d^+, f^+, E_0) |0\rangle$

a  $|\psi\rangle$  le asociamos el estado

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\bar{\psi}\rangle = \Psi(\bar{d}^+, \bar{f}^+, E_0) |\bar{0}\rangle \quad [E.10]$$

La operatoria para obtener  $|\bar{\psi}\rangle$  a partir de  $|\psi\rangle$  resulta clara a partir de [E.1] y [E.2]; como  $\bar{d}^+$  y  $\bar{f}^+$  corresponden básicamente a  $d$  y  $f$  se tiene que [E.10] corresponde a un proceso de inversión electrón-hueco, proceso que se ilustra en la siguiente figura.

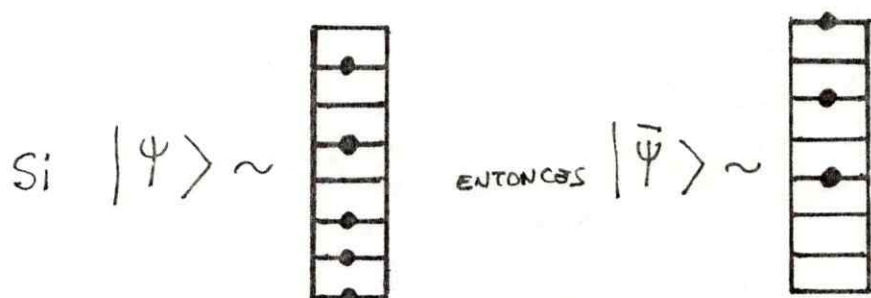


FIGURA : Se asocia una línea por cada estado monoeléctrico, y una bolita para indicar su ocupación.

El isomorfismo entre las estructuras matemáticas asociadas a  $\{d, f, |0\rangle\}$  y  $\{\bar{d}, \bar{f}, |\bar{0}\rangle\}$  nos permite concluir a partir de [E.9] y [E.10] :

$$\hat{H}(\bar{d}, \bar{f}, E_0) |\bar{\Psi}\rangle = E(E_0, N_e) |\bar{\Psi}\rangle \quad [E.11]_a$$

$$\hat{N}_e |\bar{\Psi}\rangle = N_e |\bar{\Psi}\rangle \quad [E.11]_b$$

Cambiamos  $E_0 \rightarrow -E_0$  en  $[E.6]_b$  ; haciendo uso de  $[E.11]_a$  concluimos:

$$\hat{H}(d, f, -E_0) |\bar{\Psi}\rangle = \{E(E_0, N_e) - E_0 N + E(N - N_e)\} |\bar{\Psi}\rangle \quad [E.12]$$

mientras que  $[E.8]$  implica:

$$\hat{N}_e |\bar{\Psi}\rangle = (2N - N_e) |\bar{\Psi}\rangle \quad [E.13]$$

La relación  $[E.13]$  es natural, pues si hay  $2N$  estados monoelectrónicos disponibles y  $N_e$  electrones presente en el sistema, entonces habrá  $(2N - N_e)$  huecos electrónicos, los --cuales se transforman en electrones en el proceso  $|\Psi\rangle \rightarrow |\bar{\Psi}\rangle$ .

Recapitulando: si tenemos un autoestado de  $\hat{H}(E_0)$  con  $N_e$  electrones y asociado al parámetro  $E_0$ ,  $\{|\Psi\rangle \leftrightarrow E(E_0, N_e)\}$ , entonces la aplicación  $[E.10]$  nos genera un autoestado de  $\hat{H}(-E_0)$ ,

$$|\bar{\Psi}\rangle \leftrightarrow E(-E_0, 2N - N_e) = E(E_0, N_e) - E_0 N + E(N - N_e) \quad [E.14]$$

En el caso en estudio en el presente trabajo,  $N_e = N$ , la

relación [E.14] implica

$$E(-E_0, N_e=N) = E(E_0, N_e=N) - E_0 N$$

Las relaciones [E.14] y [E.15] asocian en particular los estados fundamentales de los sistemas  $\{E_0, N_e\}$  y  $\{-E_0, 2N-N_e\}$ ; del mismo modo están asociadas las energías internas y libres de ambos sistemas:

$$U(T, N_e, E_0) = U(T, 2N-N_e, -E_0) + E_0 N - G(N-N_e) \quad [E.16]_a$$

$$F(T, N_e, E_0) = F(T, 2N-N_e, -E_0) + E_0 N - G(N-N_e) \quad [E.16]_b$$

Donde T es la temperatura.

El número de electrones "f" de uno y otro sistema se relacionan por

$$\langle\langle \hat{N}_f(E_0, N_e, T) \rangle\rangle_0 = N - \langle\langle \hat{N}_f(-E_0, 2N-N_e, T) \rangle\rangle_0 \quad [E.17]$$

como es inmediato verificar de la forma de  $\hat{N}_f$

$$\hat{N}_f = \sum_L f_L^\dagger f_L = N - \sum_L \bar{f}_L^\dagger \bar{f}_L$$

Simetría de Inversión Electrón-Hueco y  
Aproximación de Caron-Pratt.

Desafortunadamente la simetría que recién hemos discutido se quiebra con la aproximación de Caron-Pratt para un cúmulo de dos o más átomos; en efecto, de acuerdo a [19] y [22] tenemos

$$\begin{aligned} \hat{h}(d, f, E_0, \mu) = & -t [d_A^\dagger d_B + d_B^\dagger d_A] + \\ & + (E_0 - \mu) [f_A^\dagger f_A + f_B^\dagger f_B] - \mu [d_A^\dagger d_A + d_B^\dagger d_B] - \\ & - \frac{\kappa}{\sqrt{2}} [d_A^\dagger + d_B^\dagger + d_A + d_B] + \bar{\omega} [d_A^\dagger d_A f_A^\dagger f_A + d_B^\dagger d_B f_B^\dagger f_B] \quad [E.18] \end{aligned}$$

con  $\kappa = -t(z-1)\Delta\sqrt{2}$  y  $t > 0$

Apliquemos [E.1] y asumamos por fijar ideas que

$$e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{L}_A} = 1, \text{ luego } e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{L}_B} = -1; \text{ obtenemos}$$



$$\hat{h}(d, t, E_0, \mu) = -t [\bar{d}_A^+ \bar{d}_B + \bar{d}_B^+ \bar{d}_A] +$$

$$+ E_0 [2 - \bar{f}_A^+ \bar{f}_A - \bar{f}_B^+ \bar{f}_B] - \mu [4 - \hat{N}] +$$

$$+ G [2 - \hat{N} + \bar{d}_A^+ \bar{d}_A \bar{f}_A^+ \bar{f}_A + \bar{d}_B^+ \bar{d}_B \bar{f}_B^+ \bar{f}_B] -$$

$$- \frac{\kappa}{\sqrt{2}} [\bar{d}_A^+ - \bar{d}_B^+ + \bar{d}_A - \bar{d}_B]$$

[E.19]

Las dificultades del último término de [E.19] se pueden obviar cambiando  $\bar{d}_B \rightarrow -\bar{d}_B$ ; pero en tal caso el primer término cambia de signo:

$$\hat{h}(d, f, E_0, |t|, \kappa, \mu) = \hat{h}(\bar{d}, \bar{f}, E_0, -|t|, \kappa, \bar{\mu}) +$$

$$+ 2(E_0 + G) - 4\mu \quad [E.20]$$

Con  $\bar{\mu} = G - \mu$ ; sin embargo el hecho que  $t$  cambie de signo sin cambiar  $\kappa = -t(z-1) \Delta \sqrt{2}$  indica que el miembro derecho de [E.20] no corresponde a un Hamiltoniano del tipo [E.18]. Como se indica en la discusión, la ruptura de la simetría de inversión electrón-hueco a causa de la aproximación de Caron-Pratt se debe a la distorsión de las re-

glas de conmutación asociadas a tal aproximación; Mientras en el interior de un cúmulo se preservan las leyes de anti conmutación fermiónicas, las reglas de conmutación entre operadores asociados a distintos cúmulos son de tipo bosónico.

REFERENCIAS:

- Baba K; Kobayashi M., Kaga H & Yokota I ; Solid State Comm. 35, 175 (1980)
- Bringer A; Z. Phys. B 21, 21 (1975).
- Campagna M., Bucher E., Wertheim G.K. & Longinotti L.D; Phys. Rev. Letts. 33, 165 (1974).
- Caron L.G. Pratt G.W.; Rev. Mod. Phys. 40, 802 (1968).
- Falicov L. & Kimball J.C; Phys. Rev. Letts. 22, 997 (1969).
- Feynmann R. "Statistical Mechanics" Edit, Benjamin Ma. (1972).
- Gonçalves da Silva C,E,T. & Falicov L; Phys, Rev, B 13 , 3948 (1976)
- Hamermesh M. "Group Theory" Edit. Addisson-Wesley; cap. 7.
- Jefferson J.H. & Stevens K.W; Jour. of Phys. C. 11, 3919 (1978).
- Kaplan T.A. & Mahanti S.D; Jour. of Phys. C 12, L 23 (1979).
- Kiwi M., & Ramírez R; Phys. Rev. B 6, Pag. 3700 (1972).
- Landau L. & Lifshitz E.M. "Mecánica Cuántica No Relativista" Edit. Reverté Sec. 63.
- Lazo E., Rössler J. & Moraga L; Phys. Stat. Solid. 108, 341 (1981).
- Licciardelo D.C. & Economou E.N.; Phys. Rev. B 11, 3697 (1975).
- Maple M.B. & Wohlleben D; Phys. Rev. Letts. 27, 511 (1971).
- Penney T. & Holtzberg F; Phys. Rev. Letts. 34, 322 (1975).
- Pollack R.A., Freeauf J.L., Holtzberg F. & Eastman D.E; Phys. Rev. Letts. 33, 820 (1974).
- Ramírez R., Falicov L. & Kimball J.C; Phys. Rev. B 2, 3383 (1970).
- Rössler J. & Ramírez R; J. Phys. C 9, 3747 (1976).
- Rössler J., Martínez G. & Kiwi M; Phys. Rev. B 22, 5511 (1980).
- Rössler J. & Lazo E; J. Phys. C. 14, 3499 (1981).



- Rössler J. & Moraga L, J. Phys. C 13, 5301 (1980).
- Sakurai A & Schlottmann P, Solid State Comm. 27, 991 (1978).
- Schweitzer J.W, Phys. Rev. B 17, 758 (1978).
- Schweitzer J.W, Phys. Rev. B 13, 3506 (1976).
- Tsung-han Lin & Falicov L, Phys. Rev. B 22, 857 (1980).
- Varma C.M, Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).

