

UCH-FC
MAG-F
C 266
C 1

SOLUCIONES EXACTA Y
ADIABATICA PARA EL MODELO DE
HUBBARD-PEIERLS EN UN CUMULO
FINITO

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

Facultad de Ciencias

por

Miguel Cárdenas Ortega

Patrocinantes: David Gottlieb, Jaime Rössler

Septiembre, 1991

ÍNDICE

RESUMEN

Capítulo I	INTRODUCCIÓN	1
1-1	Modelos Puramente electrónicos	2
1-2	Electrones Interactuantes en una Red Deformable	9
1-3	Objetivos e Hipótesis del Presente Trabajo	29
Capítulo II	EL MODELO DE PEIERLS-HUBBARD	32
2-1	El Hamiltoniano Electrónico	32
2-2	Acoplamiento Electrón-fonón	33
2-3	Estados Bases del Espacio de Hilbert	34
2-4	Simetrías y Estructura de Bloques del Hamiltoniano	35
Capítulo III	SOLUCIÓN ADIABÁTICA	40
Capítulo IV	SOLUCIÓN GENERAL	46
Capítulo V	CRITERIOS PARA UNA INTERPRETACIÓN FÍSICA DEL ESTADO FUNDAMENTAL	50
Capítulo VI	RESULTADOS NO ADIABÁTICOS	55
Capítulo VII	RESUMEN Y CONCLUSIONES	67
	APÉNDICE I	71
	APÉNDICE II	72
	APÉNDICE III	78
	REFERENCIAS	80
	Lectura de Figuras	85

RESUMEN

Se analiza la solución exacta del modelo de Peierls-Hubbard en un anillo de seis celdas, trabajando tanto las variables electrónicas como fonónicas dentro de un marco cuántico. Se considera una interacción electrón-electrón (G) entre celdas contiguas, suponiendo infinita la interacción Coulombiana dentro de la misma celda. Lo último permite simplificar nuestro modelo, ignorando las variables de spin.

Se introducen vibraciones intercelda (o "longitudinales"), las que interactúan con los electrones del sistema, pues un cambio de la separación intercelda modifica la energía de transferencia electrónica. Se particulariza al caso de banda semillena (3 electrones), de modo que, de existir una distorsión de Peierls, ella debería tener período 2 (red dimerizada). Acorde con lo anterior, nuestro análisis retiene sólo fonones con pseudo-momento $k = \pi$.

Se estudia tanto el problema de los autovalores y autofunciones exactas del Hamiltoniano, como la solución en la aproximación de Born-Oppenheimer. La principal conclusión del presente trabajo es que, al considerar las vibraciones de la red dentro de un marco cuántico, la distorsión de Peierls pierde el carácter estático, existiendo un *tiempo de túnel* finito T entre los dos posibles estados de la red dimerizada (en el presente caso de seis sitios, estos estados son [1-2 3-4 5-6] y [6-1 2-3 4-5]). Se estudia el comportamiento de T en función de los distintos parámetros del sistema, concluyéndose que si la frecuencia fonónica es relativamente baja, el tiempo de túnel es mucho mayor que el tiempo de vibración de la red; en tal caso las distintas pruebas experimentales muestran una genuina dimerización del sistema. En cambio, para frecuencias fonónicas grandes, el tiempo de túnel puede hacerse comparable con el período de vibración de la red, desvaneciéndose del todo la noción de distorsión de Peierls.

Se usan además otros diagnósticos para cuantificar el grado de dimerización del sistema; entre ellos, la razón entre el valor medio de la distorsión de la red, x_0 , y la amplitud de vibración de la misma, Δ .

Respecto al rol de la repulsión electrón-electrón G , se concluye que cuando ella es pequeña, entonces un incremento de la misma tiende a estabilizar la distorsión de Peierls; en cambio, cuando G es relativamente grande (mayor que la mitad del ancho de banda electrónica), un ulterior incremento de la repulsión Coulombiana tiende a inhibir la distorsión de Peierls.

Por último, se estudia el rango de validez de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se concluye que, en general, dicha aproximación lleva a resultados sorprendentemente precisos; ella sólo falla si se acercan los niveles de energía asociados con distintos potenciales adiabáticos. Sin embargo, la aproximación de Born-Oppenheimer sobreestima

ligeramente los efectos de las fluctuaciones cuánticas, prediciendo que la vida media de la distorsión de Peierls, T , es algo menor que la obtenida con el cálculo cuántico exacto. Lo último resulta sorprendente, dado el carácter *semiclásico* de tal aproximación. Este resultado es concordante con el estudio del modelo de spin-Peierls (ver trabajos de tesis de M. Elgueta y C. Esparza, ambos realizados en el contexto del postgrado de nuestra Facultad).

1 Introducción

Antes de entrar a precisar el modelo específico que protagonizará este escrito, y los métodos de solución empleados, queremos hacer un recuento de los antecedentes bibliográficos más importantes sobre el particular. Esto permitirá situar el presente aporte en un marco de referencia adecuado.

En la actualidad existe abundante literatura dedicada al estudio de sistemas electrónicos unidimensionales [1,2]; lo anterior no sólo se debe a un interés de tipo académico, sino que existen muchos sistemas *reales* que en buena medida se pueden asimilar a redes unidimensionales; entre ellos: el *Poliacetileno*, compuestos tales como *TTF - TCNQ*, *TMTTF - PF₆*, *Tetra - Ciano - Platino*, etc... La bibliografía recién citada contiene abundantes ejemplos al respecto.

A pesar de ser particularmente simple la topología unidimensional, se desconocen las funciones de onda y autoenergías cuánticas exactas para este tipo de sistemas, al menos mientras se pretenda una representación matemática más o menos fiel del caso real (p. ej. al considerar la interacción Coulombiana interelectrónica, o bien al acoplar los electrones con el campo de fonones asociado a las vibraciones de la red). Para salvar estas dificultades se han desarrollado diversos *modelos*, los cuales corresponden a versiones simplificadas (y a veces sobre-simplificadas) de los sistemas reales.

En las dos siguientes subsecciones queremos hacer una breve revisión de los modelos más usados en el análisis teórico de este tipo de sistemas. También resumiremos las técnicas empleadas en estos estudios, y las principales conclusiones obtenidas.

En la primera subsección se considerarán los modelos que retienen la interacción Coulombiana electrón-electrón, suponiendo congeladas las coordenadas de los núcleos atómicos en las posiciones ideales de una red perfecta. En la segunda subsección se considerarán los modelos que van más allá de esta restricción, intro-

duciendo las coordenadas nucleares como grados de libertad del sistema.

1.1 Modelos Puramente Electrónicos

El problema de electrones no interactuantes en un cristal no presenta grandes dificultades, ya sea que se trate de un cristal uni o bidimensional, o bien en el caso (más habitual) tridimensional. La situación cambia radicalmente al introducir la repulsión Coulombiana, pues, dado su largo alcance, su tratamiento exacto representa una tarea titánica, aun en dimensión 1.

Para salvar estas dificultades, y apoyado en criterios de plausibilidad física, Hubbard desarrolló un modelo matemático muy simplificado [3] consistente en retener la interacción electrón-electrón dentro de un mismo sitio de la red, U , despreciando otro tipo de interacciones. Al mismo tiempo tal modelo elimina severamente el número de grados de libertad electrónicos, al mantener sólo un estado electrónico por dirección de spin y sitio de la red.¹ El modelo de Hubbard ha recibido considerable atención en la literatura, existiendo innumerables artículos dedicados a su estudio. En particular, se ha obtenido una solución exacta para este modelo en el caso especial de una red unidimensional con transferencia electrónica a primeros vecinos [4,5].

El modelo de Hubbard ha sido extendido de diversos modos; en particular, se han introducido interacciones de más largo alcance, justamente con el propósito de dar cuenta de los conductores unidimensionales [6]. Sin embargo, en general tales extensiones carecen de soluciones exactas hasta la fecha, aun en el caso unidimensional. La única excepción en tal sentido (de especial interés para el presente trabajo) corresponde al caso en que sólo se retiene la interacción entre sitios primeros vecinos, G , y se toma el límite $U \rightarrow \infty$ para la repulsión intramolecular. En efecto, en este límite el modelo se puede asimilar a un sistema de electrones sin spin [7]; a

¹Un *síto* de la red puede corresponder a un ión o una molécula, según el sistema real en estudio.

su vez, este último es equivalente al modelo unidimensional de Heisenberg [8,9,10], como se puede probar usando una transformación de Wigner–Jordan. Este resultado parece alentador, pues, desde hace mucho tiempo se conoce una solución exacta para el modelo de Heisenberg anisotrópico unidimensional [11,12]. Desafortunadamente, dicha solución es muy difícil de implementar [19].

Los problemas recién descritos han motivado a diversos autores a continuar implementando aproximaciones para el modelo de Hubbard y sus extensiones; entre los intentos más destacables en tal sentido, mencionaremos:

(i) El método de Montecarlo Cuántico–

Este método fue desarrollado por D. Scalapino, R. Blankenbecler, R.L. Sugar y J. Hirsch [33]; él entrega un algoritmo numérico (en vez de expresiones analíticas explícitas) que permite tratar diversos problemas de partículas interactuantes. Aunque tal algoritmo puede llevar (al menos *en principio*) a resultados numéricos exactos si se disponen de recursos computacionales ilimitados, en la práctica no siempre es posible lograr este ideal.

Básicamente, este método consiste en evaluar la función partición descomponiendo la matriz densidad en un producto,

$$\rho \equiv \exp[-\beta H] = \prod_{l=1}^K \exp[-\Delta\tau H] \quad \text{con} \quad \Delta\tau = \frac{\beta}{K}, \quad (1)$$

siendo β el inverso de la temperatura (formalmente asociable con un “tiempo imaginario”), y $\Delta\tau$ el tamaño de la partición del intervalo de tiempo imaginario $0 \leq \tau \leq \beta$. Para K suficientemente grande, es posible expandir la exponencial usando una ingeniosa separación del Hamiltoniano en las partes cinética e interactuante [33]; esta separación sólo lleva a errores del orden $(\Delta\tau)^2$. A partir de esta expresión, e insertando una base completa del espacio de Hilbert entre cada par de factores, se evalúa la traza de ρ , que corresponde a la función de partición. Esto último implicaría una suma sobre un conjunto enorme de configuraciones del sis-

tema. El método de Montecarlo permite salvar esta dificultad, dando criterios para seleccionar un subconjunto *representativo* de estas configuraciones, de modo de reducir substancialmente el tiempo de computación sin alterar significativamente los promedios estadísticos.

De este modo, al implementar adecuadamente la evaluación de rel. (1), usando para ello una partición $\Delta\tau$ suficientemente fina, y sumando sobre un número representativo de configuraciones, se podría llegar a resultados virtualmente exactos. Sin embargo, en la práctica debe trabajarse a una temperatura no demasiado baja, para que $\Delta\tau$ sea pequeño sin recurrir a valores demasiado altos de K (pues lo último aumentaría enormemente el tiempo de CPU). Asimismo, las fluctuaciones estadísticas no son despreciables; para reducir este error estadístico se necesitaría un importante aumento en el número de configuraciones a sumar, lo cual también llevaría a tiempos de CPU demasiado grandes.

Por otro lado, para implementar el método de Montecarlo es necesario usar cúmulos finitos (p.ej. en ref. [33] se usa un anillo de 20 sitios); al trabajar con temperaturas relativamente bajas, los efectos de tamaño finito ("finite size effects" en la literatura inglesa) se hacen ostensibles.

Hirsch propuso posteriormente una segunda alternativa [35,36], consistente en reemplazar el Hamiltoniano de Hubbard por uno mono-electrónico, en el cual se ha substituido la interacción electrón-electrón, e-e, por un campo externo del tipo "Ising", $\{\sigma_l(\tau) = \pm 1\}$, el cual actúa sobre los distintos sitios, l , de la red; acá τ es la variable pseudotemporal anteriormente mencionada. Esta transformación es *exacta* [35], al menos en lo que concierne a evaluar la función partición del sistema. Teniéndose un Hamiltoniano mono-electrónico, la evaluación de la traza de rel. (1) se efectúa manejando matrices relativamente pequeñas, $2N \times 2N$, en contraposición al caso interactuante, donde se debería tratar con matrices de un tamaño que depende exponencialmente de N . Sin embargo, una vez cumplida esta tarea, se debe sumar sobre las variables de Ising $\sigma_l(\tau) = \pm 1$, tarea que requiere

una selección de las configuraciones más relevantes (pues una suma exacta llevaría un enorme tiempo de CPU para un sistema de tamaño moderado). Una mejor información sobre el método de Montecarlo se puede obtener al recurrir a las referencias antes citadas.

Aunque esta segunda variante del método Montecarlo exige menor número de operaciones numéricas, igualmente ella implica el uso de grandes recursos de computacionales, los que son difíciles de obtener en la práctica. En varias situaciones es imposible de conseguir convergencia en los cálculos para tiempos de computación razonables, aun al considerar los sistemas más avanzados hoy en día disponibles [40,41]. Este inevitable error aparece sobre todo al considerar topologías bi o tridimensionales [40] (pues ellas requieren de cúmulos enormes para eliminar los "efectos de superficie"), o bien cuando se consideran regímenes para los cuales se inestabiliza un particular tipo de solución (p.ej. debido a la presencia de una interacción frustrante [41]). Por otro lado, ya mencionamos que no es posible trabajar con temperaturas muy bajas [41]. El alto costo numérico de este método impide barrer el espacio de parámetros del sistema en estudio de un modo sistemático [38,37,39].

El método de Montecarlo ha sido aplicado al modelo de Hubbard generalizado, considerando una red rígida unidimensional, en los casos de spin electrónico nulo [34], $s = 0$, y spin un medio [33].

En el caso de interés nuestro, ($s = 0$), se ha concluído la existencia de una onda de carga (CW) si la energía cinética domina sobre la repulsión Coulombiana a primeros vecinos, G ; más concretamente, aparece una CW si $G > 2t$, siendo t la energía de transferencia electrónica entre sitios vecinos. Al bajarse la temperatura, la longitud de correlación de la CW tiende a cubrir toda la cadena, sugiriendo un orden de largo alcance a $T = 0$.

Usando el modelo de Hubbard con repulsión hasta primeros vecinos, y electrones de spin $s = 1/2$, Hirsch y Scalapino [33] evaluaron la susceptibilidad de

carga, $N(k)$, y spin, $\chi(k)$, estáticas en función del vector de onda, k . Ellos concluyeron que $N(k)$ muestra un peak para $k = 2k_F$ si la repulsión Coulombiana intra-sitio, U , es pequeña; en cambio, para U grande aparece un máximo de $N(k)$ en $k = 4k_F$; acá k_F es el vector de Fermi.

Al introducir la repulsión a primeros vecinos G , ref. [33], se concluye que tiene un efecto dramático, apareciendo un agudo peak de $N(k)$ en $k = 4k_F$, aun para valores moderados de U ($U = 4$, $G = 2$, $t = 1$). La existencia de un peak de $N(k)$ para algún valor $k = k_M$ indica que una red flexible tiende a deformarse espontáneamente, generándose una distorsión de vector de onda k_M ; esto permite extraer importantes conclusiones sobre el carácter de la distorsión de Peierls en el modelo de Hubbard generalizado.

Por otro lado, la función correlación de carga,

$$S_\rho(k) = \frac{1}{N} \sum_{h,l=1}^N [\langle n_l n_h \rangle - \langle n_l \rangle \langle n_h \rangle] \exp[ik(h-l)] ,$$

también mostró un agudo peak en $k = 4k_F$ al evaluarla usando los últimos parámetros, ($U = 4$, $G = 2$, $t = 1$) (i.e. U moderadamente grande, y G apreciable en comparación a la energía cinética). En la expresión para $S_\rho(k)$ se ha usado la definición $n_l = \text{carga electrónica en sitio } l$.

Los resultados de ref. [33] para el caso $G \neq 0$, son consistentes con el análisis de ref. [34], pues al eliminar el spin electrónico (para simular cinemáticamente el límite $U \rightarrow \infty$), el vector de Fermi debe duplicar su valor; así por ejemplo, para $N_e/N = 1/2$ y U chico, se tiene $k_M = \pi/2$ (CW de período 4), pero si U es grande, entonces $k_M = \pi$ (CW de período 2).

(ii) El Método de Lanczos-

Este método también goza de gran popularidad en el estudio de sistemas inter-actantes [9,28,42]; él consiste en aproximar variacionalmente el estado base (y eventualmente, algunos estados excitados) de un Hamiltoniano H usando como

“función de prueba” la combinación lineal

$$\Psi_{Trial} = \sum_{j=0}^N C_j \phi_j, \quad \text{con} \quad \phi_j = [H]^j \phi_0$$

siendo ϕ_0 la “semilla” de la “función de prueba”. Al elegir razonablemente ϕ_0 , el método converge muy rápidamente al verdadero estado base del Hamiltoniano. En ref. [9], este método fue aplicado al modelo de Heisenberg anisotrópico (o equivalentemente, modelo de Hubbard para electrones sin spin, con transferencia electrónica y repulsión a primeros vecinos). Además de verificarse la existencia de una CW de período 2 para $G > 2t$, acompañada de un gap en el espectro de excitaciones, en dicha referencia se analizaron diversos promedios, entre ellos $S_\rho(k)$, obteniéndose una divergencia del tipo $\log(N)$ para $N \rightarrow \infty$ y $k = \pi$. Para ello extrapolaron los resultados obtenidos con anillos finitos (hasta $N = 24$). El resultado anterior fue complementado por el promedio en el espacio real,

$$\Omega_h(N) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle (2n_j - 1)(2n_{j+h} - 1) \rangle \quad (2).$$

concluyéndose que, para $N \rightarrow \infty$, se cumple $\Omega_h = \{Constante\}(-1)^h / h$. Naturalmente, estos resultados confirman la existencia de una CW de período 2 y orden de largo alcance, al menos para $T = 0$ (único caso en que es aplicable el método de Lanczos).

Para el caso de temperatura finita, se ha desarrollado una técnica similar al método de Lanczos, consistente en tomar el promedio termodinámico aproximado [13],

$$\langle A \rangle = \left[\sum_{\nu} \langle \tilde{\nu} | A | \tilde{\nu} \rangle \right] / \left[\sum_{\nu} \langle \tilde{\nu} | \tilde{\nu} \rangle \right],$$

donde $\{|\nu\rangle\}$ es un número suficientemente grande de estados, que simula “adecuadamente” una base completa del espacio de Hilbert, y

$$|\tilde{\nu}\rangle = \left[\sum_{j=1}^L \frac{1}{j!} \left(-\frac{\beta H}{2K} \right)^j \right]^K |\nu\rangle.$$

Acá H es el Hamiltoniano, β es el inverso de la temperatura y K, L son enteros "suficientemente grandes". De hecho, si K y $L \rightarrow \infty$, entonces se cumple $|\bar{\nu}\rangle = \rho^{1/2}|\nu\rangle$, siendo ρ la matriz densidad. Mediante este formalismo, Tang y Hirsch estudiaron una red bidimensional de Heisenberg usando un cúmulo cuadrado de $4 \times 4 = 16$ sitios; en particular, analizaron la inestabilidad de Peierls (ver luego) en este sistema.

(iii) La aproximación de M. Lagos-

Analizando el modelo de Heisenberg anisotrópico, este autor obtiene una aproximación notable por su simplicidad [14]; ella es muy exitosa en el caso de una alta anisotropía (i.e. cuando el modelo equivalente de Hubbard generalizado posee una energía cinética relativamente pequeña en comparación a la repulsión Coulombiana). En esencia, esta aproximación consiste en suponer un estado base tipo Néel, y en términos de tal hipótesis aproximar las reglas de conmutación. Su simplicidad ha permitido diversas extensiones [15,16], entre ellas, analizar el problema de una red unidimensional deformable [32]. Desafortunadamente, como recién mencionamos, su rango de validez es limitado.

Más allá de la breve reseña acá entregada, la literatura contiene abundantes métodos de trabajo y conclusiones relacionadas con sistemas electrónicos interactuantes. Para terminar, mencionemos sólo de palabra algunos de estos trabajos:

(iv) El método de G.Gómez-Santos [19], basado en estudiar la "dinámica" de las paredes de Bloch de los distintos dominios antiferromagnéticos de un sistema de Heisenberg anisotrópico.

(v) Técnicas de Grupo de renormalización. Para detalles, citamos refs. [17] y [44]. En particular, en esta última se analiza un modelo de Hubbard de electrones sin spin, con transferencia entre primeros vecinos y repulsión hasta segundos

vecinos; se concluye que, cuando la repulsión a segundos vecinos, J_2 , es mayor que $J_1/2$, entonces se rompe la onda de carga de período 2, caracterizada por la alternancia de cargas $+ - + - + - \dots$, apareciendo una onda de carga de período 4, digamos, $+ + - - + + - - \dots$; siendo J_1 la repulsión a primeros vecinos.

(vi) Soluciones exactas para cúmulos pequeños en redes rígidas. En refs. [45,46] se ha analizado el modelo de Hubbard con este método; mientras ref. [45] analiza una multitud de topologías para el cúmulo, en ref. [46] se considera el problema de la frustración. Respecto al modelo generalizado de Hubbard, mencionamos las referencias [43,47].

(vii) Otros Métodos Variacionales. Entre ellos, citamos una variante del "Ansatz de Jastrow" para spines, ver [18]. En este sentido, existen diversas ideas actualmente en desarrollo dentro del grupo de Física del Estado Sólido del Departamento (trabajos preliminares de D. Gottlieb, M. Lagos, M. Montenegro y C. Millán).

1.2 Electrones Interactuantes en una Red Deformable

Aunque muchos fenómenos de "Teoría de Sólidos" pueden estudiarse (sin cometer mucho error) ignorando la interacción electrón-red, existe una gama importante de ellos que sólo se pueden analizar incorporando el acoplamiento electrón-fonón, e-ph. Entre tales fenómenos, destacamos: (a) la superconductividad (al menos en su forma tradicional, descrita por la teoría de BCS). (b) La resistividad eléctrica de un metal ordinario (fenómeno al cual difícilmente se le puede restar importancia). (c) Las transiciones estructurales (las cuales vienen precedidas, al ir en la dirección descendente de la temperatura, por un *suavizamiento* de un modo de vibración

característico, el cual se "congela" en la fase de baja temperatura).

En el caso de sistemas unidimensionales, la importancia del acoplamiento e -ph es mayor que en redes de topología más rica [20,21]; en particular, en este tipo de sistemas se produce la transición estructural conocida como "distorsión de Peierls" (ver luego), la cual será el sujeto del presente trabajo.

Al introducir el campo fonónico (esto es al trabajar con una red real, susceptible de deformarse), aumentan las dificultades para obtener soluciones exactas, al menos mientras trabajemos con sistemas macroscópicos (esto es, con un número de átomos $N \rightarrow \infty$). Las excepciones en tal sentido corresponden a sistemas bastante idealizados, como el modelo de Tomonaga-Luttinger para fermiones sin spin y con una particular interacción electrón-fonón (que incluye sólo los procesos de colisión electrón-fonón de tipo frontal; "forward scattering" en la literatura inglesa) [22,23]; en el contexto de el presente trabajo, estas soluciones particulares no nos serán útiles.

Las limitaciones recién mencionadas conducen a tratar el problema de interacción electrón-fonón mediante aproximaciones. En particular, es usual trabajar las coordenadas de los núcleos atómicos como variables clásicas; tal método, denominado "*Aproximación Adiabática*", se basa en el hecho que la masa del electrón es despreciable ante la masa nuclear, lo que justifica (al menos dentro de cierto contexto [58]) ignorar la energía cinética de la red, adquiriendo las coordenadas nucleares un status cuántico.

Para ser más concretos, la validez de la aproximación adiabática está supeditada a la condición que los tiempos característicos de transferencia electrónica inter-sitio sean mucho menores que los períodos de vibración de la red. Cualitativamente hablando, la última condición equivale a imponer que, al tomar $\hbar = 1$, la frecuencia de vibración de la red sea mucho menor que el ancho de banda electrónico "efectivo" (i.e. corregido por los efectos de la interacción electrón-electrón). El cumplimiento de esta condición está bien garantizado en un metal ordinario, pero

se torna un tanto dudosa en algunos sistemas, como conductores unidimensionales de banda estrecha. De hecho, la literatura asigna valores típicos de sólo 0.2 eV a la energía de transferencia electrónica para algunos cristales unidimensionales [50]. También la interacción Coulombiana, $e-e$, tiende a estrechar la "banda efectiva" electrónica, lo que igualmente levanta dudas sobre la aplicabilidad de la aproximación adiabática en algunos casos especiales.

Entre las predicciones más espectaculares de la aproximación adiabática está la llamada "*Distorsión de Peierls*" [24], consistente en una deformación estática y periódica de la red. Tal deformación debería presentarse en todo conductor unidimensional, y se caracterizaría por un vector de onda $2k_F$. De acuerdo a la discusión de la sección precedente, en sistemas con fuerte repulsión intracelda, $U \rightarrow \infty$, esta predicción debe alterarse, siendo ahora $4k_F$ el nuevo vector de onda de la distorsión [28]. Al recordar que este límite equivale a eliminar el spin electrónico [7], entonces se puede reinterpretar el valor del vector de la distorsión como $2k_F$ (pues al eliminar el spin, el vector de Fermi k_F duplica su valor).

El origen físico de la distorsión de Peierls es fácil de visualizar, al menos en sistemas unidimensionales con transferencia electrónica entre primeros vecinos y sin interacción $e-e$. En efecto, una distorsión estática de la red genera una perturbación del tipo

$$V_{pert} = \sum_l [(V_l - V) |l\rangle\langle l| - (t_{l,l+1} - t) (|l\rangle\langle l+1| + H.C.)] \quad (3)$$

Acá l es un sitio de la red, $|l\rangle$ es el estado de Wannier asociado al sitio l , V_l es el potencial cristalino asociado al sitio l , $t_{l,l+1}$ es la energía de transferencia electrónica entre los sitios l y $l+1$. En estas dos magnitudes la dependencia en l es producto de la deformación de la red; en el caso no deformado, ellas toman los valores V y t respectivamente.

El valor de $V_l - V$ depende del grado de deformación intracelda o "intramolecular"; para pequeñas deformaciones se tiene $V_l - V = g_M v_l$, donde v_l mide el

grado de distorsión de la molécula situada en l ; esta distorsión puede visualizarse físicamente como la modificación de la geometría molecular que surge al introducir en ella un electrón extra. Por otro lado, el valor de $t_{l,l+1} - t$ representa la variación de energía de transferencia electrónica debido al cambio de distancia intermolecular. Llamando u_l a la coordenada de la molécula l en la dirección de la cadena ("longitudinal"), y postulando nuevamente pequeñas deformaciones, se tiene $t_{l,l+1} - t = g(u_{l+1} - u_l)$. Hacemos notar que en el presente contexto de la aproximación adiabática, las variables u_l, v_l son parámetros clásicos, en vez de operadores cuánticos.

Postulemos una deformación de la red con vector de onda q (y período $2\pi/q$); esto es, $u_{l+1} - u_l = u \exp(iq \cdot l)$ y $v_l = v \exp(iq \cdot l)$. Pasando a la representación de Bloch, la rel. (3) se transforma en

$$V = \sum_k [(v g_M - u g (\exp(i(k-q)) + \exp(-ik))) |k\rangle \langle k-q| + H.C.] \quad (4)$$

siendo $|k\rangle$ el estado de Bloch de momento k y $H.C.$ el Hermítico conjugado. En rel. (4) se han considerado las distorsiones de vectores de onda q y $-q$, para así asegurar el carácter real de los desplazamientos. En general, esta perturbación será pequeña, modificando muy ligeramente las energías electrónicas de la red no deformada, ϵ_k . Por otro lado, es explícito de rel. (4) que la perturbación sólo conecta los estados de Bloch k y $k \pm q$, al menos, a primer orden. De las últimas consideraciones sigue que el efecto de la perturbación será importante *sólo si coinciden* las energías de los estados así conectados, ϵ_k y $\epsilon_{k \pm q}$. En este caso degenerado el efecto de la perturbación es drástico, generando la apertura de un gap en el espectro de energías electrónicas.²

Usando el carácter monótonico de $\epsilon_k = V - 2t \cos(k)$ respecto a $|k|$, para este caso de transferencia a primeros vecinos, y el hecho que $\epsilon_k = \epsilon_{-k}$, se concluye

²El argumento es similar al empleado en la aproximación de "electrones cuasi-libres", donde se infiere que el potencial cristalino, aunque pequeño, da lugar a una brecha de energías prohibidas; véase por ejemplo el texto de Kittel [52].

que la degeneración sólo se da para $k = q/2$.

Pensemos ahora en un sistema con N_e electrones, los que llenan la banda hasta $k = k_F$; para él será muy conveniente energéticamente la apertura de un gap justamente en el nivel de Fermi, pues esto hará descender los estados electrónicos *ocupados*, elevando la energía de los estados desocupados. De hecho, en este caso la reducción de la energía electrónica supera el aumento de energía elástica asociado con la distorsión [24]. De acuerdo al párrafo anterior, para obtener esta "economía energética" necesitamos que $k = k_F = q/2$; es decir, el vector de onda de la distorsión de la red vale $q = 2k_F$. El análisis anterior resume la argumentación dada por Peierls.

Para ser más explícitos, consideremos el caso de una banda semillena, $q = 2k_F = \pi$, y una distorsión de Peierls intercelda (también conocida como "onda de enlace", o BW en la literatura inglesa), caracterizada por una oscilación de la separación intermolecular, que en el presente caso tiene período 2 ($q = \pi$). Notemos que el Hamiltoniano no perturbado es $H_0 = \sum_k \epsilon_k |k\rangle\langle k|$, con $\epsilon_k = -2t \cos(k)$; sumando la contribución de la perturbación debida a la "onda de enlace", rel. (4) particularizada a $g_M = 0$, tenemos el Hamiltoniano total

$$H = - \sum_k [2t \cos(k) |k\rangle\langle k| + 2ug \{ i \sin(k) |k\rangle\langle k - \pi| + H.C. \}] \quad (5)$$

Como $|k\rangle \equiv |k \pm 2\pi\rangle$, o equivalentemente, $|k - \pi\rangle \equiv |k + \pi\rangle$, el Hamiltoniano (5) deja invariantes los subespacios bidimensionales, con base $\{|k\rangle, |k + \pi\rangle\}$, separándose en bloques 2×2 . La diagonalización de estos bloques nos entrega el espectro de energías electrónicas modificado por la distorsión de Peierls, $\tilde{\epsilon}_k$,

$$\epsilon_k = \mp 2t \cos(k) \rightarrow \tilde{\epsilon}_k = \mp 2\sqrt{[t \cos(k)]^2 + g^2 u^2} \quad (6)$$

donde ahora el rango del momento electrónico es $-\pi/2 \leq k \leq \pi/2$; cada valor de k rotula un subespacio invariante. Este proceso de "reducción de zona" en el

espacio recíproco se debe a la duplicación del período de la red; la nueva zona de Brillouin es $[-\pi/2, \pi/2]$. La relación (6) indica que la distorsión de la red, de período 2, genera un gap electrónico $2g|u|$ en el nivel de Fermi, $k = \pi$; dicho gap separa la banda original en dos sub-bandas; sólo la banda inferior está ocupada.

Sumando las energías $\tilde{\epsilon}_k$ sobre los estados ocupados, y restando la parte correspondiente al caso no deformado, $u = 0$, obtenemos la contribución electrónica a la energía de deformación. Notemos que ϵ_k y $\tilde{\epsilon}_k$ sólo difieren sensiblemente en la vecindad del gap, $k = \xi \pm \pi/2$, con $\xi \sim 0$. Allí se tiene

$$\tilde{\epsilon}_k \approx -2\sqrt{g^2u^2 + (t^2 - g^2u^2)\xi^2}.$$

Este resultado lleva a la energía electrónica de deformación

$$E_e = -4 \sum_{\xi=0} \left[\sqrt{g^2u^2 + (t^2 - g^2u^2)\xi^2} - t\xi \right] \quad (7)$$

Reemplazando la suma por una integral sobre ξ , se obtiene

$$E_e = -N(ug)^2 \log(1/|u|)/(\pi t) + \mathcal{O}\{u^2\}. \quad (8)$$

El término de orden u^2 de esta expresión es despreciable ante $u^2 \log(|u|)$ en el límite $u \rightarrow 0$. Por otro lado, la energía elástica de la red vale $K \cdot u^2/2$, siendo K la constante elástica asociada con esta deformación longitudinal; claramente, la energía electrónica, negativa, domina sobre la parte elástica en el límite $u \rightarrow 0$. De este modo, una pequeña deformación siempre provoca un descenso de la energía total del sistema, lo que asegura la estabilidad del estado deformado.

Como antes se indicó, esta rebaja de energía electrónica se debe a la apertura de un gap en el nivel de Fermi a causa de la distorsión.

Si bien la predicción de Peierls ha sido confirmada experimentalmente [1,2] mediante scattering de neutrones en conductores cuasi-unidimensionales, la existencia de esta fase distorsionada lleva en sí una inconsistencia lógica. En efecto, es bien sabido que una topología unidimensional es incapaz de soportar un orden de largo alcance (salvo a temperatura rigurosamente nula), pues basta que se

quiebre el transporte de información en una sola unión para estropear este orden. A temperaturas finitas siempre existirán fluctuaciones que quebrarán este orden de largo alcance; así, en el caso unidimensional resulta forzoso introducir el carácter cuántico de las variables de la red, de modo de evitar esta inconsistencia.³

Teniendo en mente esta motivación, Lee, Rice & Anderson [20] estudiaron el efecto de las fluctuaciones cuánticas sobre la distorsión de Peierls en sistemas genuinamente unidimensionales. Para ello realizaron una integración funcional sobre las posibles fluctuaciones del parámetro de orden. Aunque dicho trabajo no es aplicable al importante caso de banda semillena ($2k_F = \pi$), sus resultados merecen ser destacados. Básicamente, ellos concluyen que la longitud de correlación de la distorsión de Peierls crece exponencialmente con el inverso de la temperatura si $T < T_c / 4$, siendo T_c la temperatura de transición de la teoría adiabática de Peierls. En cambio, si $T > T_c / 4$, las fluctuaciones cuánticas son de suficiente magnitud como para deteriorar substancialmente el ordenamiento predicho por Peierls.

El trabajo recién descrito nos entrega una enseñanza de índole general: la aproximación adiabática se torna especialmente dudosa al trabajar sistemas unidimensionales.

También Puff [49] demuestra la ausencia de orden de largo alcance para distorsiones de Peierls en sistemas estrictamente unidimensionales; pero recordando que en los sistemas reales las cadenas conductoras se empaquetan formando un cristal tridimensional, aparece una transferencia electrónica intercadena no nula (aunque la transferencia a lo largo de la cadena es mucho mayor que la transferencia intercadena). De acá Puff concluye la existencia de una temperatura crítica no nula para la transición de Peierls en estos sistemas "*cuasi-unidimensionales*", y la existencia de un orden de largo alcance bajo tal temperatura. De este modo, los

³El hecho que las distorsiones de Peierls sean una realidad experimental a temperatura no nula [1], se debe al carácter ligeramente tridimensional de un sistema físico real, donde se tienen muchas cadenas unidimensionales debilmente acopladas entre ellas; ver luego.

trabajos de Lee, Rice & Anderson y Puff ponen en evidencia las debilidades de la aproximación adiabática, sobre todo en topologías estrictamente unidimensionales y temperatura no nula.

Aun si aceptáramos la validez de la aproximación adiabática en sistemas unidimensionales a temperatura suficientemente baja, dicha aproximación no será capaz de darnos información sobre la influencia de la interacción electrón-fonón en la frecuencia fonónica. Una forma de remediar esta situación consiste en reinsertar *a-posteriori* el carácter cuántico de las variables de posición de los núcleos atómicos, para lo cual se reintroduce la energía cinética asociada, $-\sum_j 1/2M_j (\partial^2/\partial X_j^2)$; acá M_j y X_j representan la masa y posición del núcleo j . Adicionalmente, se usa como energía potencial de los núcleos el "potencial adiabático", $V_{Ad}(\{X_j\})$. Este último se obtiene evaluando la energía electrónica al "congelar" los núcleos atómicos en las posiciones $\{X_j\}$. Tal procedimiento se denomina "*Aproximación de Born-Oppenheimer* [58]. En la práctica, los modelos en boga separan el "potencial adiabático" en dos términos. Uno de ellos se denomina "potencial elástico", correspondiendo a la energía de interacción ión-ión de tipo electrostático, más la parte mediada por los electrones internos;⁴ en general este término se suele expandir a segundo orden en las variables $\{X_j\}$, dando lugar al "tensor elástico", o "tensor de Hooke". El segundo término está mediado por los electrones "externos", vale decir, por los electrones que aparecen explícitamente en el Hamiltoniano modelo, y que corresponden a la última banda ocupada (por ejemplo, en el poliacetileno son los llamados "orbitales π "). Sin duda que esta subdivisión es un tanto arbitraria, pero proceder de otro modo implicaría un número inmanejable de variables electrónicas.

Siendo la *distorsión de Peierls* el actor principal del presente trabajo, quere-

⁴P.ej. el "potencial de cuesco" de las capas cerradas, y la interacción covalente asociada a los orbitales electrónicos enlazantes de más baja energía; en el caso del Poliacetileno, estos últimos corresponden a los llamados "orbitales σ ".

mos hacer un somero análisis de los resultados existentes en la literatura sobre el particular. Conviene separar esta revisión en trabajos de tipo "adiabático" y "no-adiabático". Dado que en el pasado se ha empleado poco la aproximación de Born-Oppenheimer en el problema de interés (siendo el presente trabajo pionero en tal sentido), en nuestra revisión no consideraremos esta opción (en cierto sentido "intermedia" entre los análisis adiabático y no-adiabático).

[A] Aproximación Adiabática.

A continuación damos un listado de algunos resultados obtenidos en el contexto de la aproximación adiabática, los cuales serán antecedentes útiles más adelante.

(i) Sistemas no interactuantes.

Empecemos por el caso de un sistema unidimensional *infinito* sin interacción Coulombiana. Además nos limitaremos a sistemas con transferencia electrónica entre primeros vecinos,⁵ con una energía asociada $-t$. Considerando la argumentación en torno a rel. (8), concluimos que tal sistema *siempre* exhibe transición de Peierls [24,25], aun en el caso de valores arbitrariamente pequeños del parámetro de acoplamiento $e-ph$, g (naturalmente, esta afirmación es válida sólo en el contexto de la aproximación adiabática).

En este ámbito de sistemas infinitos sin interacción $e-e$, es conveniente citar un trabajo de Kivelson [26], quien consideró acoplamientos entre los electrones y dos tipos de fonones: intercelda (o "longitudinales") e intramoleculares; mientras los primeros son responsables de la formación de ondas de enlace (BW), los segundos pueden generar "ondas de carga" (CW), pues la electroafinidad de una molécula depende de su estado de distorsión. Kivelson obtuvo un diagrama de fases BW-CW en el espacio de parámetros; sólo consideró el caso de temperatura nula.

⁵Para informarse sobre el efecto de transferencia electrónica a mayor distancia, puede consultarse ref. [51].

Naturalmente, concluyó que las BW eran favorecidas por el acoplamiento electrón-fonón, e-ph, intercelda, y por una baja frecuencia para la vibración asociada con tal tipo de distorsión (redes "blandas" ante la formación de BW); a su vez, las CW eran favorecidas por un alto acoplamiento e-ph intramolecular, y una débil constante elástica para este tipo de deformaciones. Más allá de estos resultados obvios, Kivelson obtuvo una zona donde las BW y CW *coexisten*; lo último implica un quiebre de la simetría de inversión, apareciendo un estado ferroeléctrico.

Antes de terminar esta subsección, analicemos el caso de anillos de *tamaño finito* en el contexto de modelos donde la repulsión Coulombiana e-e es nula. Acá la existencia de inestabilidad de Peierls es sensitiva al número de sitios de la cadena. Para fijar ideas, consideremos el caso de banda semillena $N_e = N$ para electrones de spin $1/2$, y $N_e = N/2$ para electrones sin spin; acá N_e es el número de electrones, y N el número de sitios del anillo. Conviene limitarse sólo a anillos con un número par de sitios, digamos de tamaño $N = 2L$, L entero; en este caso el espectro de energías monoeléctricas viene dado por

$$\varepsilon_k = -2t \cos(k) \quad \text{con} \quad k = \pi\nu/L \quad \text{y} \quad -L-1 \leq \nu \leq L$$

siendo ν un entero. Así, los niveles con $k = 0$ y $k = \pi$ poseen degeneración 1 (al excluir el spin), mientras que los restantes niveles poseen degeneración 2. Entonces, al considerar una sólo dirección de spin (o equivalentemente, el caso $s = 0$), y disponer los electrones en orden creciente de energía, tenemos cupo para un electrón en el nivel $\varepsilon_{k=0}$, mientras que cada uno de los restantes niveles ε_k tienen cupo para dos electrones (el nivel $k = \pi$ queda desocupado por tener energía máxima).

Por ejemplo, si $N = 4$ y hay 2 electrones por dirección de spin (o equivalentemente, dos electrones con $s = 0$), entonces se ocupa el nivel con $k = 0$ y uno de los niveles con $k = \pm\pi/2$, existiendo por tanto una degeneración 2 para el sistema de dos electrones; el cuarto nivel electrónico, ε_k , $k = \pi$, está des-

ocupado por tener mayor energía. Al considerar ambas direcciones de spin y duplicar el número de electrones, entonces tenemos *dos electrones* disponibles para ocupar uno de los *cuatro niveles monoeléctricos* mutuamente degenerados $(k, \sigma) = (\pm\pi/2, \uparrow), (\pm\pi/2, \downarrow)$; estos cuatro estados monoeléctricos constituyen el nivel de Fermi. Así, en este caso el sistema posee degeneración 6.

Como segundo ejemplo, consideremos el caso $N = 6$, primero para tres electrones por dirección de spin (o bien, 3 electrones con $s = 0$). El electrón de menor energía se dispone en el estado con $k = 0$; los dos siguientes electrones se disponen en los dos niveles degenerados $k = \pm\pi/3$, no existiendo por tanto degeneración para el sistema total de 3 electrones. Al considerar ambas direcciones de spin y duplicar el número de electrones, las conclusiones últimas persisten válidas, pues aparece un factor 2 extra para la degeneración de cada nivel de energía monoeléctrico. De este modo el caso $N = 6$ no posee degeneración, y todos los estados monoeléctricos asociados al nivel de Fermi están ocupados.

Generalicemos nuestras conclusiones para anillos con banda semillena. Para $N = 4n + 2$, el sistema total no es degenerado, existiendo una brecha de energía prohibida (gap) que separa los estados ocupados y desocupados. Lo último exige que el acoplamiento e-ph *exceda cierto valor crítico* para que haya distorsión (pues el objetivo de la distorsión de Peierls es justamente abrir una brecha en el nivel de Fermi, cosa que en el caso de estos sistemas finitos se da sin necesidad de distorsión).

Por otra parte si $N = 4n$, el sistema electrónico será degenerado en el caso no deformado. Pero al distorsionarse la red, la degeneración al nivel de Fermi se removerá, bajando ostensiblemente la energía de los estados ocupados. Lo último asegura que *el sistema estará siempre deformado*, aunque el acoplamiento electrón-fonón sea despreciable. Posteriormente mencionaremos los efectos de "tamaño finito" en un sistema con interacción e-e.

(ii) Sistemas Interactuantes en la Aproximación de Hartree-Fock.

Kivelson y Heim [27] consideraron el efecto del acoplamiento e-ph longitudinal sobre el modelo de Hubbard simple (sólo con repulsión intramolecular, U) en una banda semillena ($N_e = N$). En el contexto de la aproximación de Hartree-Fock (H-F) obtuvieron un diagrama de fases de tres zonas; en la zona de baja repulsión Coulombiana (en comparación al acoplamiento electrón fonón) aparece una onda de enlace, BW; en la región donde domina U aparece una solución tipo "onda de spin" (SW); por último, existe una estrecha franja que separa las regiones BW y SW, donde coexisten ambos tipos de quiebre de simetría, dando lugar a una solución tipo Spin-Peierls. En este mismo trabajo, se analiza perturbativamente correcciones a la aproximación de H-F, concluyéndose que *valores pequeños de la interacción Coulombiana U* tienden a incrementar la amplitud de la BW (i.e. a incrementar la dimerización).

Posteriormente, Rössler y Gottlieb [29] extienden el trabajo de Kivelson & Heim incluyendo acoplamiento electrón fonón intra e intermolecular, efectos de temperatura finita, y repulsión Coulombiana hasta segundos vecinos; sin embargo, se particularizó al límite $U \rightarrow \infty$, o equivalentemente, a electrones sin spin; se consideró el caso $N_e = N/2$. La interacción se trabajó en la aproximación de H-F. En concordancia con trabajos previos [26,28], en el caso $T = 0$ estos autores obtienen un diagrama de fases con tres regiones: CW (distorsiones intramoleculares), BW (distorsiones en la separación intermolecular), y una región intermedia ferroeléctrica (F), en la cual *coexisten* BW y CW. La fase CW es favorecida tanto por la repulsión a primeros vecinos como por la interacción e-ph intramolecular. Al considerar el caso $T \neq 0$, se concluye que es posible obtener la secuencia de fases $BW \rightarrow F \rightarrow CW \rightarrow H$ al ir aumentando la temperatura; acá H es la fase homogénea de alta temperatura. Lo interesante de este resultado es el hecho que ocurre *un quiebre de simetría al subir la temperatura*, en contraposición a la experiencia habitual, que indica que la simetría del sistema aumenta al subir la temperatura;

de hecho, la fase ferroeléctrica *carece de simetría de inversión*. Por último, estos autores analizan la validez de la aproximación de H-F usando resultados exactos para un sistema de cuatro sitios (claro está, en el contexto de la aproximación adiabática), concluyendo que ella describe bien el estado base del sistema, al menos para interacción Coulombiana moderada, pero se deteriora rápidamente al subir la temperatura. En particular, la temperatura crítica resulta exageradamente alta en comparación al valor exacto, esto, para interacciones Coulombianas relativamente grandes.

Los resultados de ref. [29] han sido recientemente extendidos al caso de U finito [48], obteniéndose conclusiones formalmente equivalentes a los del trabajo recién discutido, aunque ahora aparecen dos nuevas fases, "ondas de spin", SW, y un estado tipo "Spin-Peierls", donde se ha perdido la simetría de inversión. Además de las transiciones continuas entre los estados BW,F, CW (o SW) y H, ahora aparece una transición *discontinua* entre los estados SW y CW; ello ocurre para $U = 2G_{ef}$, donde G_{ef} es la repulsión a primeros vecinos corregida por la interacción e-ph intramolecular. Este resultado concuerda con un análisis hecho por Mazumdar & Campbell para fonones longitudinales y temperatura nula [54].

(iii) El modelo de Peierls-Hubbard y sus generalizaciones

Este modelo y sus generalizaciones han sido tratados por varios métodos alternativos a la aproximación de H-F; entre ellos, destacamos el trabajo de Mazumdar & Dixit [53]. Estos autores realizan un análisis del modelo de Peierls-Hubbard con banda semillena (situación que potencialmente lleva a dimerización). Para ello consideraron una superposición de distintas configuraciones de *enlazantes* entre parejas de sitios, digamos, estados del tipo

$$b_{j,l} = \frac{1}{\sqrt{2}} [c_{j,\uparrow}^\dagger c_{l,\downarrow}^\dagger - c_{j,\downarrow}^\dagger c_{l,\uparrow}^\dagger] , \quad (9)$$

donde $c_{j,\sigma}^\dagger$ representa un operador de creación de un electrón de spin σ en el sitio

j. Este tipo de estado se le conoce como "valence bond" (VB) en la literatura inglesa. Dixit y Mazumdar emplearon un método diagramático para sumar diversas configuraciones de VB (indistintamente, para sitios j, l contiguos o a mayor distancia); también incluyeron estados iónicos (sitios con ocupación doble o nula). Los principales resultados obtenidos son: (1) La repulsión intraatómica U favorece el estado dimerizado de la cadena, BW, si $U < 4t$; al aumentar U sobre este valor (los restantes parámetros fijos), la amplitud de la BW empieza a decrecer. (2) La repulsión Coulombiana entre celdas vecinas, G_1 , favorece aun más la dimerización; ésto, siempre que se respete la desigualdad $G_1 < U/2$. (3) Si $G_1 > U/2$ aparece una onda de carga (notar la similitud de este resultado con las conclusiones de [48,54]). (4) La repulsión a segundos vecinos, G_2 , tiene un efecto opuesto a G_1 ; si $G_1 < U/2$, un incremento de G_2 reduce la dimerización; pero si $G_1 > U/2$, entonces G_2 tiende a destruir la CW, restaurando una BW.

(iv) Método de Lanczos.

En el contexto de la aproximación adiabática, el método de Lanczos ha resultado una útil herramienta, complementaria con los estudios perturbativos y la aproximación de H-F. En particular, queremos destacar el trabajo de Gagliano *et al.* [28], donde se considera un modelo de Hubbard de electrones sin spin (o equivalentemente, se toma el límite $U \rightarrow \infty$, ver [7]) y repulsión hasta primeros vecinos, G . Se trabaja con cadenas de $4 \leq N \leq 24$ sitios y $N/2$ electrones.

Para el caso de una pequeña repulsión Coulombiana a primeros vecinos, se concluyó que la distorsión de Peierls es sensitiva al tamaño de la cadena; ésto en los mismos términos discutidos anteriormente para el caso no interactuante. Por ejemplo, si la red es de tamaño $N = 4n + 2$ habrá distorsión sólo cuando la interacción e-ph, g , exceda cierto umbral; digamos, $g > g_{cr}$. En cambio, para $N = 4n$, el sistema estará siempre deformado.

Para salvar estas dificultades, Gagliano *et al.* introducen *condiciones de borde*

antiperiódicas en el caso $N = 4n$, eliminando así la degeneración, y perdiéndose la dimerización para una pequeña interacción e-ph. La condición de borde antiperiódica consiste en cerrar la cadena con una transferencia electrónica $+t$, en vez de usar el valor habitual $-t$. Con esta estrategia, se consigue que la amplitud de la dimerización sea *una función creciente de N* , independientemente si N es divisible por 2 o por 4 (nunca se considera el caso N impar).

El procedimiento recién indicado facilita la extrapolación de los resultados al límite $N \rightarrow \infty$. Para tal límite se concluye que la repulsión coulombiana a primeros vecinos favorece la distorsión de Peierls, BW, si $G \leq 2t$ y lo inhibe, estabilizando una onda de carga, CW, si $G \gg 2t$ [28]. Adicionalmente, Gagliano *et al.* obtienen un diagrama de fases del sistema en el espacio de parámetros. Si $G \leq 2t$ el sistema infinito está siempre deformado; para $G > 2t$ aparece la región CW, la cual posee *un orden de largo alcance*, como se verifica al evaluar la función de correlación de carga (ver relación (2)). Como resulta natural *a-priori*, la región CW existe mientras la repulsión G domine sobre el acoplamiento e-ph, mientras que la BW es estable en el caso opuesto.

Concordando con otros trabajos [27,26,29,48], en ref. [28] se concluye que, separando las fases BW y CW, existe una región donde coexisten ambos tipos de orden. Desafortunadamente, el método de Lanczos no es aplicable a temperatura finita, de modo que no es posible usarlo para chequear los resultados de ref. [29] sobre un posible quiebre de simetría al *subir* la temperatura. Hasta ahora él sólo ha sido usado en el contexto de la aproximación adiabática [28], o bien para redes rígidas [9,42].

(iv) Cálculos exactos en cúmulos de tamaño moderado.

Entre los múltiples trabajos adiabáticos sobre sistemas finitos del tipo Peierls-Hubbard [27,31], queremos destacar el trabajo de Soos y Hayden [30], donde, estudiando los modelos de Hubbard y Pariser-Parr-Pople mediante anillos de hasta

14 sitios, concluyen que la repulsión intramolecular U incrementa la dimerización si $U > 4t$; y la inhibe para valores mayores de U . Ellos trabajaron con parámetros cercanos a los del poliacetileno, $\{(CH)_N, N \rightarrow \infty\}$; mostraron que la información existente sobre dicho compuesto es consistente con una dimerización de un 10 % (i.e., al expresar las integrales de transferencia intradímero por $t(1 + \delta)$, y la interdímero por $t(1 - \delta)$, se tiene que $\delta \sim 0.05 \leftrightarrow 0.1$ es una estimación plausible para este sistema real).

Otra conclusión de Soos y Hayden, relevante para nosotros, es el hecho que, también en el caso interactuante, los anillos de $N = 4n + 2$ sitios imponen *condiciones más exigentes para la existencia de dimerización* que en el sistema infinito. En cambio las cadenas de $N = 4n$ sitios ofrecen condiciones menos exigentes que el sistema real infinito; estos resultados son perfectamente concordantes con la discusión anterior, para sistemas sin interacción e-e. En contraposición a Balseiro, Hayden y Soos no usaron condiciones antiperiódicas para liberarse del "caso anómalo" $N = 4n$; a la inversa, se valieron de ambos tipos de anillos, $N = 4n$ y $N = 4n + 2$, para acotar inferior y superiormente la condición de dimerización. Destacamos que, al introducir una repulsión Coulombiana, se suele remover la degeneración del caso $N = 4n$, apareciendo una brecha en el espectro de excitaciones de cuasipartículas en el nivel de Fermi; ver p.ej. [43]. Cuando aparece esta brecha, el estado dimerizado sólo puede aparecer a partir de cierto valor umbral del acoplamiento e-ph.

[B] Cálculos no Adiabáticos.

Existen pocos artículos que estudian la distorsión de Peierls considerando las coordenadas de la red como *variables cuánticas*. Ya hicimos mención de algunos trabajos pioneros en esta dirección [20,49]; ellos involucraban el uso de aproximaciones; adicionalmente, el artículo de Lee, Rice y Anderson excluía el caso de bandas semillenas. Ahora queremos mencionar algunos resultados más recientes,

obtenidos a través de soluciones exactas de cúmulos pequeños, o bien cálculos no adiabáticos del tipo Montecarlo, que sólo involucran errores por limitaciones computacionales (provenientes de una estadística no suficientemente representativa, o de una partición del "tiempo ficticio" $\Delta\tau$ no suficientemente fina; la última dificultad impide considerar temperaturas muy bajas).

(i) Cálculos tipo Montecarlo.

Este método ha sido aplicado a anillos de tamaño moderado (40 sitios para el caso de electrones no interactuantes [37], y 24 sitios para sistemas con interacción electrón-electrón [38,39]).

(i-1) Caso sin interacción e-e.

Hirsch y Fradklyn [37] abordaron este problema para anillos con la banda electrónica semillena (caso dimerizado). Al considerar electrones con spin $1/2$, concluyeron que el sistema *está siempre dimerizado*, ya sea que la interacción e-ph sea intramolecular o intermolecular; lo anterior es válido aun para un *acoplamiento e-ph infinitesimal*. En cambio, para electrones sin spin (equivalentemente, en el límite $U \rightarrow \infty$), existe un valor crítico del acoplamiento electrón-fonón, digamos $g = g_{cr}$; sólo para $g > g_{cr}$ hay dimerización. mientras que valores menores del acoplamiento e-ph llevan a un estado base no dimerizado (esto último es una inferencia, pues el método de Montecarlo impide alcanzar el límite de temperatura nula). Efectuando cálculos para los parámetros estimados de un sistema real (el poliacetileno) Hirsch y Fradklyn concluyen que las fluctuaciones cuánticas reducen la dimerización en un 15 % respecto al cálculo adiabático (i.e. respecto al límite en que las masas iónicas se pueden considerar infinitas).

(i-2) Caso de electrones interactuantes.

Posteriormente, Hirsch y colaboradores [38,39] aplicaron el método de Monte-

carlo al modelo de Peierls-Hubbard generalizado, manteniéndose en un esquema de cálculo no adiabático (masas iónicas finitas). Ellos usaron una banda semi-llena de electrones con spin $1/2$, e incluyeron repulsión e-e intramolecular, U , y a primeros vecinos, G . Trabajando con modos de vibración longitudinales, y usando los parámetros del Hamiltoniano apropiados para el poliacetileno (con excepción de las interacciones e-e, que se hacen variar), se concluye que [38]:

(i-2-1) Al partir con $U = 0$, la dimerización es algo menor que en el caso adiabático; al incrementarse U , el grado de dimerización crece, superando el valor obtenido mediante Hartree-Fock [27]; la dimerización alcanza un máximo para $U \sim 2t$, declinando para valores mayores de U . Al trabajarse con frecuencias fonónicas mayores, las fluctuaciones cuánticas se incrementan, desapareciendo la dimerización a partir de cierto valor crítico, $U_{cr} = U_{cr}(\omega)$, el cual es una función decreciente de la frecuencia ω . Este resultado toma contacto con lo señalado para el caso de electrones sin spin; en efecto, en el límite $U \rightarrow \infty$ el sistema de electrones interactuantes se torna equivalente a un modelo de fermiones no interactuantes de spin cero [7], teniéndose en este último caso que la dimerización desaparece para una interacción e-ph débil.

(i-2-2) Al introducirse la repulsión e-e entre sitios vecinos, G , la dimerización aumenta notablemente (en ref. [38] sólo se consideró el caso $U = 2G = 4t$); contrariamente a lo sugerido por otros autores, el efecto de G *no puede absorberse en un parámetro efectivo* $U_{ef} = U - G$.

(i-2-3) La correlación spin-spin $(-1)^l \langle S_{z,i} S_{z,i+l} \rangle$ decae exponencialmente a cero al aumentar la distancia, l ; ésto contradice las predicciones Hartree-Fock sobre la existencia de un orden de largo alcance del tipo "onda de spin". Al crecer U , la correlación spin-spin decae más lentamente; al introducir una repulsión a primeros vecinos G , la correlación de spines se estropea rápidamente. Desafortunadamente, el muestreo del espacio de parámetros es pobre, y no se aporta información sobre la dependencia de la correlación spin-spin ante variaciones de ω y g .

(i-2-4) Por último, en ref. [39] se estiman los parámetros de interacción e-e del poliacetileno. Para ello se combina el cálculo numérico con la información experimental sobre tal sistema. Se concluye $t \approx 2.5 \text{ eV}$, $U \approx 5 \text{ eV}$, $G \approx 2.5 \text{ eV}$, y una transferencia electrónica que fluctua entre los valores $2.5 \pm 0.13 \text{ eV}$ debido a la dimerización; esto último corresponde a una varianza en energía de un 10 %, asociada a una varianza en la distancia carbón-carbón de $\pm 0.03 \text{ \AA}$. Esto último concuerda con los resultados de Soos y Hayden [30].

(ii) Solución Exacta para Cúmulos finitos.

Desafortunadamente, el método de Montecarlo no es capaz de dar las autoenergías del sistema, lo cual constituye una limitación importante en el presente contexto. En efecto, como veremos más adelante, el espectro de energías entrega valiosa información; en particular, permite conocer la "vida media" de una distorsión de Peierls. Además, su alto costo numérico lleva a un muestreo bastante pobre del espacio de parámetros del sistema; esto último impide extraer conclusiones confiables en cuanto a su universalidad.

En cambio, los estudios no adiabáticos basados en la *solución exacta* de un cúmulo finito permiten superar ambas dificultades. Como contrapartida, tales estudios contienen "efecto de tamaño finito". En particular, la literatura que antecede el presente trabajo sólo se ha limitado a cúmulos de $N = 2$ centros y $N_e = 2$ electrones con interacción e-e y e-ph intramoleculares [55,56].; naturalmente, los "efectos de tamaño finito" deben afectar de un modo importante los resultados extraídos de tales estudios. Sin embargo, Falicov y Proetto [56] hacen ver la equivalencia entre el cúmulo de dos centros con interacciones e-e y e-ph, y un sistema Peierls-Hubbard infinito, a condición que en este último caso se haga un muestreo del espacio recíproco, reteniendo sólo los estados con momento $k = 0, \pi$. A continuación resumimos los resultados no adiabáticos obtenidos con cúmulos de $N = 2$ sitios [55,56].

(i) Sólo en el caso de masas iónicas infinitas (o equivalentemente, para frecuencias fonónicas $\omega = 0$) es posible hacer una distinción nítida entre sistemas con y sin distorsión de Peierls (la cual corresponde en el presente modelo a una "onda de carga", CW, gestada por las distorsiones intramoleculares). Al crecer la frecuencia fonónica, la frontera entre ambos regímenes se torna difusa.

(ii) En el límite adiabático, $\omega \rightarrow 0$, la transición entre los regímenes CW y sin distorsión puede ser *continua*, lo cual ocurre para $U < U_T$, o bien puede ser *discontinua*, dándose esta última situación en el caso opuesto $U > U_T$. Este valor crítico de la repulsión e-e, U_T , viene dado por $U_T \approx 1.94t$; las transiciones discontinuas ocurren cuando el potencial adiabático presenta tres mínimos locales, incluyendo uno para distorsión intramolecular nula; la transición discontinua entre el estado de Peierls y el no distorsionado se produce al igualarse estos tres mínimos del potencial adiabático. Al salir del límite adiabático, las discontinuidades desaparecen, aunque la transición ocurre más o menos bruscamente si $U > U_T$ y ω no es demasiado grande. Estos resultados coinciden con las conclusiones de ref. [31], donde Toyozawa y Takimoto usan la aproximación adiabática para estudiar un cúmulo de 4 sitios y 4 electrones regido por el modelo de Peierls-Hubbard con acoplamiento e-ph intramolecular; ellos también obtienen varios mínimos en el potencial adiabático, existiendo transiciones *discontinuas* entre la CW y una fase antiferromagnética. El carácter discontinuo de la transición lo atribuyen al hecho que los términos en competencia, la repulsión Coulombiana y la interacción electrón-electrón, son ambos *diagonales en posición*; el primero tiende a excluir doble ocupación, mientras que el segundo, al dar lugar a un 50 % de moléculas con alta electroafinidad, propende a una doble ocupación electrónica.

(iii) Un incremento de la repulsión Coulombiana, manteniendo otros parámetros del sistema fijos, tiende a eliminar la CW; un efecto similar, aunque menos drástico, ocurre al incrementar la frecuencia fonónica. Obviamente, un aumento del acoplamiento e-ph tiende a estabilizar una CW.

(iv) La aproximación adiabática describe bastante bien el *estado base*, así como los estados excitados correspondientes a mínimos metaestables del potencial adiabático [55]; esta aproximación se torna dudosa sólo en el caso en que el sistema está en un estado intermedio entre los regímenes CW y no distorsionado. En cambio, tal aproximación nada dice sobre los estados excitados que no corresponden a mínimos locales del potencial adiabático (i.e en el caso de estados genuinamente vibrónicos). Queremos remarcar que Schmidt y Schreiber no considerando el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer.

1.3 Objetivos e Hipótesis del Presente Trabajo

En el presente trabajo desarrollaremos una solución exacta para un cúmulo de 6 sitios descrito por el modelo de Peierls-Hubbard; tal solución tratará cuánticamente las variables fonónicas. Se supondrán 3 electrones sin spin dentro del cúmulo (banda semillena); se postulará un acoplamiento e-ph "longitudinal", y una repulsión e-e a primeros vecinos.

Queremos enfatizar que un estudio cuántico de cúmulos nos proporciona el espectro de niveles de energía, de gran interés interpretativo; en cambio métodos alternativos, como Montecarlo, nos niegan esta posibilidad.

De acuerdo a la reciente discusión bibliográfica [55,56], los cálculos no adiabáticos realizados hasta ahora sobre cúmulos finitos, deben contener fuertes efectos espúreos asociados a *efectos de tamaño pequeño*. El primer propósito del presente trabajo consiste en superar parcialmente esta situación, pasando a cúmulos de un tamaño algo mayor.

Un segundo propósito consiste en estudiar un mecanismo de interacción e-ph más representativo de sistemas reales [55,56] que el usado en refs. [55,56]; en efecto, según Hirsch [38], los fonones "longitudinales", asociados con distorsiones de la red del tipo BW, cumplen tal requisito (con la última afirmación no se está excluyendo

del todo la participación de modos intramoleculares en distorsiones de Peierls en algunos sistemas reales [50]).

Un tercer propósito consiste en verificar el rango de validez de la aproximación de Born–Oppenheimer, tema sobre el cual no existen antecedentes bibliográficos.

Por último, nos queremos concentrar en una situación particularmente sensible a las fluctuaciones cuánticas, donde se espera que la aproximación adiabática debería fallar para frecuencias fonónicas no demasiado grandes; tal situación corresponde al caso de *electrones sin spin* [38].

Hacemos notar que, en lo que concierne al problema en cuestión, la elección del número de sitios y electrones del sistema constituye el primer ejemplo no trivial. En efecto, ya se dijo que para $N = 2$ los “efectos de tamaño finito” deberían ser exagerados; además, en ese caso no se puede realizar una BW. Los anillos con un número impar de sitios necesariamente poseen una BW frustrada en el caso de período dos, asociado al presente problema de banda semillena (i.e. tales anillos están obligados a desarrollar una excitación tipo “solitón” en alguno de los enlaces). El caso $N = 4$ es inadecuado, dada la degeneración que surge debido a la parcial ocupación de la superficie de Fermi (recuérdese que, en general, tal anomalía se presenta para $N = 4n$, pero no para $N = 4n + 2$). Adicionalmente, en el presente modelo, aun existiendo interacción e–e, el caso $N = 4$ persiste degenerado, estando el estado fundamental en una representación bidimensional del grupo de simetría pertinente (C_{4v} en la notación de Tinkham [57]). Lo último implica una “distorsión Jahn–Teller, aun para un acoplamiento e–ph infinitesimal, lo cual le quita interés dentro del presente estudio.

Así pues, el caso $N = 6$ (i.e. $N = 4n + 2$ con $n = 1$) es el primer ejemplo representativo asociado al problema de interés.

El trabajo está organizado como sigue; en el Capítulo 2 se explicita matemáticamente el modelo en estudio; inicialmente se presenta el Hamiltoniano electrónico; en la siguiente sección se introduce la interacción electrón–fonón,

repetiendo algunos argumentos sobre el tipo de distorsión esperado; luego se describe la base del espacio de Hilbert del sistema de interés; finalmente, se describen las simetrías del sistema, llevándose el Hamiltoniano a una estructura de bloques. En el Capítulo 3 se hace un análisis adiabático del sistema en estudio, obteniéndose un diagrama de fases (BW y CW) para el límite de pequeñas frecuencias fonónicas. En el Capítulo 4 se muestra como obtener los autoestados del Hamiltoniano, llevando la ecuación de autoenergías a una forma tridiagonal. En el Capítulo 5 se dan algunos criterios que ayudarán a una mejor interpretación física de las autofunciones obtenidas. En el Capítulo 6 se entregan diversos resultados obtenidos mediante cálculo numérico, implementándose los criterios establecidos en el capítulo anterior. Finalmente, en el Capítulo 7 se hace un resumen de las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo.

2 El Modelo de Peierls-Hubbard

2.1 Hamiltoniano Electrónico

Empecemos dando una descripción matemática del modelo de Hubbard generalizado, el cual describe en forma parcial la interacción Coulombiana entre los electrones. Se considera un sólo estado monoeléctrico por átomo y dirección de spin. Particularizando al caso que nos interesa, un cristal unidimensional, el Hamiltoniano de este modelo es [6]

$$H = - \sum_l^N \sum_{h,\sigma} t_h (c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+h,\sigma} + c_{l+h,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma}) + \sum_l (U n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + G_1 q_l q_{l+1} + G_2 q_l q_{l+2} + \dots) \quad (10)$$

Acá $c_{l,\sigma}^\dagger$ es el operador de creación de un estado de Wannier en el sitio l y dirección de spin σ ; $n_{l\sigma} = c_{l\sigma}^\dagger c_{l\sigma}$ es el operador que cuenta el número de electrones con dirección de spin σ , en el sitio l . Finalmente $q_l = n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow}$ es el operador número de electrones en el sitio l . El primer término del Hamiltoniano representa la energía cinética de los electrones (en la representación de posición), el cual contiene *transferencias electrónicas* entre sitios situados a una distancia h , con $h = 1, 2, \dots$; t_h es la energía asociada a estos procesos de transferencia. El segundo término describe parcialmente la interacción entre los electrones. U mide la intensidad de la repulsión de dos electrones en un mismo sitio. G_1 se refiere al tamaño de la repulsión entre electrones vecinos, etc. (Naturalmente el término repulsión supone que $U, G_1, \dots > 0$). En el Hamiltoniano (10) se están omitiendo interacciones electrón-electrón del tipo "transferencia correlacionada", "intercambio", etc. El álgebra de los operadores $c_{l\sigma}$ está dada por las reglas de conmutación fermiónicas

$$\begin{aligned} \{c_{l\sigma}, c_{l'\sigma'}^\dagger\} &\equiv c_{l\sigma} c_{l'\sigma'}^\dagger + c_{l'\sigma'}^\dagger c_{l\sigma} = \delta_{ll'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ \{c_{l\sigma}, c_{l'\sigma'}\} &= 0 \\ c_{l\sigma} |0\rangle &= 0 \end{aligned}$$

donde $|0\rangle$ es el *estado vacío* (ausencia de electrones). El problema que analizamos en este trabajo se puede pensar como una particularización del problema general de Hubbard. Para ello eliminaremos interacciones y transferencias electrónicas más allá de primeros vecinos. Además consideraremos el límite $U \rightarrow \infty$ para la repulsión intraatómica. Lo último impide la doble ocupación de un sitio de la red, evitando al mismo tiempo que dos electrones puedan intercambiar posiciones. Lo último implica que la secuencia espacial de los estados de spin (por ejemplo, $\uparrow\downarrow \dots$) se mantiene en el tiempo. La existencia de esta importante constante de movimiento permitirá ignorar el spin electrónico, preocupándonos de ahora en adelante sólo de su posición; lo último se implementa omitiendo el spin electrónico en el formalismo [7]. Al omitir la posibilidad de doble ocupación, el término de repulsión intra-atómica U también pierde sentido. De este modo, sólo se está reteniendo la energía *de transferencia electrónica*, $-t$, y repulsión Coulombiana, G , a primeros vecinos en el Hamiltoniano electrónico.

Finalmente supondremos que nuestro anillo de seis sitios contiene tres electrones; dado que omitimos el spin electrónico, lo último nos lleva a un nivel de Fermi $k_F = \pi/2$.

Habiendo precisado el modelo estamos en posición de escribir el Hamiltoniano electrónico en su forma definitiva,

$$H = -t \sum_l^6 (c_{l+1}^\dagger c_l + c_l^\dagger c_{l+1}) + G \sum_l^6 \left(n_l - \frac{1}{2} \right) \left(n_{l+1} - \frac{1}{2} \right) . \quad (11)$$

2.2 Acoplamiento Electrón-Fonón

De acuerdo al estudio de Hirsch [38], es poco usual que los fonones intramoleculares sean responsables del fenómeno de distorsión de Peierls en un sistema *real*; por ésto, en el presente trabajo consideraremos sólo fonones intersitio (o "longitudinales"). Estos fonones se acoplan con la parte electrónica dado que una variación en la separación intersitio modifica la *energía de transferencia electrónica*. Nos restrin-

giremos a estudiar el efecto de un solo fonón, aquel cuyo momento es $k = \pi$, y que por tanto está asociado con una deformación de período 2. Lo anterior se justifica al recordar el análisis general de la introducción, según el cual un sistema unidimensional con nivel de Fermi en la posición k_F adquiere espontáneamente una distorsión de Peierls con vector de onda $2k_F$. Hacemos notar que los desplazamientos asociados a un fonón de momento π vienen dados por $u_l = (-1)^l u_0$, teniéndose que $u_0 = Cte. \cdot (b + b^\dagger)$; acá b es el operador de destrucción del fonón en cuestión.

En la Introducción se hizo ver que la transferencia electrónica entre sitios vecinos, digamos l y $l+1$, viene dada por $t_{l,l+1} = t + g \cdot (u_{l+1} - u_l)$; acá $(u_{l+1} - u_l)$ es la separación intersitio. Reemplazando esta expresión en la ecuación (3), y eliminando de allí la distorsión intramolecular, se concluye (al usar notación de segunda cuantización),

$$H_{e-ph} = \lambda (b + b^\dagger) \sum_l^6 (-1)^l (c_{l+1}^\dagger c_l + c_l^\dagger c_{l+1}) \quad (12)$$

Acá se ha absorbido en λ la interacción e-ph g_L y otras constantes. Los operadores fonónicos b , b^\dagger satisfacen las reglas de conmutación bosónicas

$$[b, b^\dagger] = bb^\dagger - b^\dagger b = 1$$

$$b |0\rangle_{ph} = 0 \quad ,$$

donde $|0\rangle_{ph}$ es el *vacío fonónico*.

Por último, debemos añadir la parte puramente fonónica del Hamiltoniano

$$H_{ph} = \omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

2.3 Estados base del Espacio de Hilbert

En este párrafo nos proponemos encontrar un conjunto de estados base para el espacio de Hilbert del sistema. En primer término observemos que un vector

base debe representar a tres electrones en diferentes sitios. Así típicamente un vector base es de la forma $c_i^\dagger c_j^\dagger c_k^\dagger |0\rangle = |ijk\rangle$, ($i, j, k \in \{1, 2, \dots, 6\}$). Notemos que el Hamiltoniano (12) no privilegia a ningún sitio (i.e. son todos equivalentes.) Habida cuenta de este hecho podemos afirmar que la geometría de nuestro problema es la del hexágono.

Existen tres formas de ubicar un par de electrones en sitios opuestos y cuatro alternativas para un tercer electrón. Es decir hay doce (3×4) estados que tienen un par de electrones en sitios opuestos y un tercer electrón vecino a uno de los primeros $|124\rangle$ es representativo de esta familia. Por otro lado; hay seis estados con los tres electrones vecinos, son de la forma $|123\rangle$; finalmente hay dos estados cuyos tres electrones se ubican en sitios alternados, como $|135\rangle$. ¡ Y no hay más ! La base del espacio de Hilbert electrónico es entonces de dimensión veinte.

Sin embargo, una vez introducida la interacción e-ph, el espacio de Hilbert total corresponde al producto tensorial de los espacios de Hilbert electrónico y fonónico. Consecuentemente, ahora la base del espacio consta de un número infinito de estados, tomando la forma $|j\rangle \otimes |n\rangle$; acá $|j\rangle$, $j = 1, 2, \dots, 20$ es la base de la parte electrónica y $|n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ es la base de la parte fonónica; n representa el número de fonones de un vector base que satisface $b^\dagger b |n\rangle = n |n\rangle$.

2.4 Simetrías y Estructura de Bloques del Hamiltoniano

Ya se mencionó que la geometría de este problema es la de un hexágono y, como se sabe, las operaciones de simetría sobre éste dan origen a una estructura algebraica llamada *grupo*. Asociado a las operaciones de simetría del hexágono existe un grupo de orden doce conocido en la literatura como C_{6v} . En este capítulo utilizamos la bien establecida técnica de teoría de grupos para escribir el Hamiltoniano en forma de suma directa [57]. Lo que haremos es usar esta técnica para encontrar las combinaciones lineales, de los estados base dados arriba, que se adecúan a la

simetría del hexágono. Posteriormente encontraremos los elementos de matriz del Hamiltoniano en esta nueva base (la de las combinaciones lineales).

El grupo de simetría del hexágono

Los elementos de este grupo son

$$\{E, C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, \sigma_{1v}, \sigma_{2v}, \sigma_{3v}, \sigma_{1d}, \sigma_{2d}, \sigma_{3d}\} ,$$

este grupo tiene seis clases de equivalencia y por lo tanto seis representaciones irreducibles (RIs en adelante); dos de ellas son bidimensionales. La tabla de caracteres es

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	1
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0

Los caracteres de C_{6v} , en la base de nuestro Hamiltoniano, son

$$\chi(E) = 20$$

$$\chi(C_6) = 0$$

$$\chi(C_3) = 2$$

$$\chi(C_2) = 0$$

$$\chi(\sigma_v) = 0$$

$$\chi(\sigma_d) = -4$$

Con esta información podemos calcular el número de veces, n_μ , que aparecerá la representación irreducible (RI) μ en nuestro Hamiltoniano, expresado como suma directa. Este dato es importante porque nos dice *a-priori* la envergadura del

problema que deberemos afrontar y, por lo tanto, si se justifica o no continuar por esta senda. La siguiente es una conocida expresión para determinar los n_μ , basándose en el conocimiento de las tablas de caracteres de las representaciones reductibles e irreducibles solamente

$$n_\mu = \frac{1}{\|G\|} \sum_R \chi^{(\mu)}(R)\chi(R)$$

donde $\|G\|$ es el *orden* del grupo. En nuestro caso $\|G\| = 12$, resultando

$$n_{A_1} = 1, \quad n_{A_2} = 3, \quad n_{B_1} = 3, \quad n_{B_2} = 1, \quad n_{E_1} = 3, \quad n_{E_2} = 3$$

Podemos entonces afirmar que el Hamiltoniano será una matriz que es la suma directa de seis matrices 3×3 y dos matrices 1×1 . Ahora construiremos los operadores de proyección, $P^{(\mu)}$, sobre la RI μ en la forma habitual

$$\begin{aligned} P^{(\mu)} &= \sum_R \chi^{(\mu)}(R)O_R \\ P^{(A1)} &= E + C_6 + C_3 + C_2 + C_3^2 + C_6^5 + \sigma_{1v} + \sigma_{2v} + \sigma_{3v} + \sigma_{1d} + \sigma_{2d} + \sigma_{3d} \\ P^{(A2)} &= E + C_6 + C_3 + C_2 + C_3^2 + C_6^5 - \sigma_{1v} - \sigma_{2v} - \sigma_{3v} - \sigma_{1d} - \sigma_{2d} - \sigma_{3d} \\ P^{(B1)} &= E - C_6 + C_3 - C_2 + C_3^2 - C_6^5 + \sigma_{1v} + \sigma_{2v} + \sigma_{3v} - \sigma_{1d} - \sigma_{2d} - \sigma_{3d} \\ P^{(B2)} &= E - C_6 + C_3 - C_2 + C_3^2 - C_6^5 - \sigma_{1v} - \sigma_{2v} - \sigma_{3v} + \sigma_{1d} + \sigma_{2d} + \sigma_{3d} \\ P_{\xi}^{(E1)} &= E + \xi^* C_6 + \xi^{*2} C_6^2 + \xi^{*3} C_6^3 + \xi^{*4} C_6^4 + \xi^{*5} C_6^5 \\ P_{\xi^*}^{(E1)} &= E + \xi C_6 + \xi^2 C_6^2 + \xi^3 C_6^3 + \xi^4 C_6^4 + \xi^5 C_6^5 \\ P_{\eta}^{(E2)} &= E + \eta^* C_6 + \eta^{*2} C_6^2 + \eta^{*3} C_6^3 + \eta^{*4} C_6^4 + \eta^{*5} C_6^5 \\ P_{\eta^*}^{(E2)} &= E + \eta C_6 + \eta^2 C_6^2 + \eta^3 C_6^3 + \eta^4 C_6^4 + \eta^5 C_6^5, \end{aligned}$$

donde $\xi = e^{\pi i/3}$, $\eta = e^{2\pi i/3}$. La aplicación de estos operadores de proyección sobre los estados base postulados más arriba nos proporciona directamente una nueva base que satisface los requerimientos de simetría del problema. La notación que introduciremos para los estados base ya normalizados es $|\mu, \alpha\rangle$ donde μ indica a que RI pertenece el *ket* y α es un índice para distinguir *kets* que pertenecen a

una misma RI

$$\begin{aligned}
|A_1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (|124\rangle - |341\rangle + |451\rangle - |614\rangle + |235\rangle \\
&\quad - |452\rangle + |562\rangle - |125\rangle + |346\rangle - |563\rangle + |613\rangle - |236\rangle) \\
|A_2, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (|124\rangle + |341\rangle + |451\rangle + |614\rangle + |235\rangle \\
&\quad + |452\rangle + |562\rangle + |125\rangle + |346\rangle + |563\rangle + |613\rangle + |236\rangle) \\
|A_2, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle + |234\rangle + |345\rangle + |456\rangle + |561\rangle + |612\rangle) \\
|A_2, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|135\rangle + |246\rangle) \\
|B_1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (|124\rangle - |341\rangle - |451\rangle + |614\rangle - |235\rangle \\
&\quad + |452\rangle + |562\rangle - |125\rangle + |346\rangle - |563\rangle - |613\rangle + |236\rangle) \\
|B_1, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle - |234\rangle + |345\rangle - |456\rangle + |561\rangle - |612\rangle) \\
|B_1, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|135\rangle - |246\rangle) \\
|B_2, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (|124\rangle + |341\rangle - |451\rangle - |614\rangle - |235\rangle \\
&\quad - |452\rangle + |562\rangle + |125\rangle + |346\rangle + |563\rangle - |613\rangle - |236\rangle) \\
|E_1, 1, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle + \xi^*|234\rangle + \xi^{*2}|345\rangle + \xi^{*3}|456\rangle + \xi^{*4}|561\rangle + \xi^{*5}|612\rangle) \\
|E_1, 2, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|124\rangle + \xi^*|235\rangle + \xi^{*2}|346\rangle + \xi^{*3}|451\rangle + \xi^{*4}|562\rangle + \xi^{*5}|613\rangle) \\
|E_1, 3, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|341\rangle + \xi^*|452\rangle + \xi^{*2}|563\rangle + \xi^{*3}|614\rangle + \xi^{*4}|125\rangle + \xi^{*5}|236\rangle) \\
|E_1, 1, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle + \xi|234\rangle + \xi^2|345\rangle + \xi^3|456\rangle + \xi^4|561\rangle + \xi^5|612\rangle) \\
|E_1, 2, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|124\rangle + \xi|235\rangle + \xi^2|346\rangle + \xi^3|451\rangle + \xi^4|562\rangle + \xi^5|613\rangle) \\
|E_1, 3, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|341\rangle + \xi|452\rangle + \xi^2|563\rangle + \xi^3|614\rangle + \xi^4|125\rangle + \xi^5|236\rangle) \\
|E_2, 1, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle + \eta^*|234\rangle + \eta^{*2}|345\rangle + \eta^{*3}|456\rangle + \eta^{*4}|561\rangle + \eta^{*5}|612\rangle) \\
|E_2, 2, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|124\rangle + \eta^*|235\rangle + \eta^{*2}|346\rangle + \eta^{*3}|451\rangle + \eta^{*4}|562\rangle + \eta^{*5}|613\rangle) \\
|E_2, 3, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|341\rangle + \eta^*|452\rangle + \eta^{*2}|563\rangle + \eta^{*3}|614\rangle + \eta^{*4}|125\rangle + \eta^{*5}|236\rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|E_2, 1, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|123\rangle + \eta|234\rangle + \eta^2|345\rangle + \eta^3|456\rangle + \eta^4|561\rangle + \eta^5|612\rangle) \\
|E_2, 2, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|124\rangle + \eta|235\rangle + \eta^2|346\rangle + \eta^3|451\rangle + \eta^4|562\rangle + \eta^5|613\rangle) \\
|E_2, 3, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|341\rangle + \eta|452\rangle + \eta^2|563\rangle + \eta^3|614\rangle + \eta^4|125\rangle + \eta^5|236\rangle).
\end{aligned}$$

La matriz Hamiltoniana en esta nueva base tiene estructura de bloques (asociada con la descomposición del espacio de Hilbert en suma directa de subespacios de RI del grupo de simetría) lo cual simplifica grandemente la resolución del problema de autovalores. Inmediatamente quedará claro que los elementos interesantes de esta suma directa son:

$$H_{A_2} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}G - 2t & -\sqrt{2} t & -\sqrt{6} t \\ -\sqrt{2} t & \frac{1}{2}G & 0 \\ -\sqrt{6} t & 0 & -\frac{3}{2}G \end{bmatrix}$$

$$H_{B_2} = [-\frac{1}{2}G - 2t]$$

La inclusión del término de acoplamiento e-ph, rel (12), tiene como resultado conectar diferentes parejas de RIs (específicamente $A_1 \leftrightarrow B_1$, $A_2 \leftrightarrow B_2$, $E_1 \leftrightarrow E_2$). Una inspección de estas matrices nos lleva a afirmar que, el estado fundamental se sitúa en $A_2 \oplus B_2$ cuya matriz es

$$H_{A_2 \oplus B_2} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}G - 2t & -\sqrt{2} t & -\sqrt{6} t & -2\lambda x \\ -\sqrt{2} t & \frac{1}{2}G & 0 & \sqrt{2} \lambda x \\ -\sqrt{6} t & 0 & -\frac{3}{2}G & -\sqrt{6} \lambda x \\ -2\lambda x & \sqrt{2} \lambda x & -\sqrt{6} \lambda x & -\frac{1}{2}G - 2t \end{bmatrix} \quad (14)$$

El problema a que nos vemos enfrentados es encontrar la función de onda para el estado fundamental. Más concretamente diagonalizar el Hamiltoniano ($H_{A_2 \oplus B_2} + H_{Ph}$), donde $H_{Ph} = \hbar\omega n$ da cuenta del movimiento armónico de los iones.

3 Solución adiabática

Antes de acometer la solución general de este problema, encontraremos la solución para un caso límite en que se simplifican enormemente los cálculos. Este es el *límite adiabático* [58] que físicamente significa que los electrones siguen fielmente el movimiento de los núcleos debido a que éstos se mueven muy lentamente en relación a aquellos. Extremando las cosas decimos que los electrones ven a los núcleos *congelados* en sus posiciones, y con ello justificamos el despojarlos de su dinámica manteniendo, eso sí, una contribución trivial al Hamiltoniano consistente en la energía elástica.

La aproximación adiabática es válida en el límite en que la masa iónica M y la masa electrónica m están relacionadas como $m/M \ll 1$. Esta se implementa despreciando el momentum de los iones en el Hamiltoniano. En este trabajo adoptamos la siguiente convención, para las variables asociadas a los iones

$$\begin{aligned}x &= b + b^\dagger \\ p &= -\frac{i}{2}(b - b^\dagger) = -i\frac{\partial}{\partial x}\end{aligned}\quad (15)$$

que obviamente verifican la regla de conmutación $[x, p] = i$, ($\hbar \equiv 1$). La última igualdad de rel. (15), $p = -i\partial/\partial x$ es la expresión del momento en la "representación de posición".

En el Hamiltoniano que pretendemos diagonalizar, $H_{A2\oplus B2} + H_{Ph}$, el momentum p aparece a través del término H_{Ph} ; en efecto, combinando rels. (13) y (15) sigue

$$H_{Ph} = \omega p^2 + \frac{\omega}{4}x^2 \equiv H_{Kin} + H_{Pot}\quad (16)$$

En la aproximación adiabática se descarta H_{Kin} , y la última expresión se reduce a $\frac{\omega}{4}x^2$. Bajo estas hipótesis, x se convierte en una variable clásica y la energía del sistema electrónico depende paramétricamente de ella. Como se indicó en la introducción, la energía del sistema electrónico más la energía potencial elástica, H_{Pot} ,

dan lugar al *potencial adiabático*, el cual constituye una suerte de potencial efectivo para el movimiento iónico.

Como veremos más abajo resulta útil introducir aquí la nueva variable $y = \lambda x$ y el parámetro $D = 2\lambda^2/\hbar\omega$. Así el *potencial adiabático*, $V(y)$, se escribe como

$$V(y) = \frac{y^2}{2D} + E(y) \quad (17)$$

donde $E(y)$ se obtiene de

$$\det(H_{A_2 \oplus B_2} - E) = 0$$

Esta última relación, en combinación con la matriz (14), provee una ecuación cuártica para E , que escribiremos en la forma

$$\begin{aligned} E^4 + a_1(t, G)E^3 + a_2(t, G)E^2 + a_3(t, G)E \\ + a_4(t, G) - y^2(12E^2 + 8GE + b_1(t, G)) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

donde

$$\begin{aligned} a_1(t, G) &= 4t + 2G \\ a_2(t, G) &= -4t^2 + 6Gt + \frac{1}{2}G^2 \\ a_3(t, G) &= -16t^3 - G^2t - \frac{1}{2}G^3 \\ a_4(t, G) &= -3G^2t^2 - \frac{3}{2}G^3t - \frac{3}{16}G^4 \\ b_1(t, G) &= -48t^2 + 24Gt - 3G^2 \end{aligned}$$

Tenemos que $V(y)$ es una función par de y , ésto es $V(y) = V(-y)$. Además el gráfico de $V(y)$ puede tener: un sólo mínimo (central), o bien, dos mínimos laterales y un máximo central.¹ Estaremos en uno u otro cuadro dependiendo de los valores asignados a los parámetros t, G, D . En realidad, el polinomio (18) posee cuatro soluciones, $E_0(y) < E_1(y) < E_2(y) < E_3(y)$; mientras la primera está asociada con el estado base del sistema electrónico, las otras tres corresponden

¹Obviamente aludimos al *potencial adiabático* vinculado al estado fundamental de $H_{A_2 \oplus B_2}$.

a excitaciones de naturaleza electrónica. Cada solución da lugar a un potencial adiabático, $V_j(y) = E_j(y) + y^2/(2D)$; no obstante, en el presente trabajo, y dado que estamos trabajando a temperatura nula, sólo nos interesará la solución asociada al estado base, i.e. $V_0(y) \equiv V(y)$.

Es fácil ver de rel. (18) que, para $y \rightarrow \infty$, se cumple $E(y) \rightarrow -\sqrt{12}|y|$; este comportamiento lineal descendente de la parte electrónica, asegura que en este límite, $y \rightarrow \infty$, domina la parte elástica del potencial adiabático, teniéndose allí

$$V(y) - V(0) \sim \frac{y^2}{2D} - \sqrt{12}|y| \rightarrow \frac{y^2}{2D} \quad (19)$$

Para dar una caracterización general de las soluciones dividimos todo por t (o lo que es lo mismo, hacemos $t = 1$). Ahora es posible hacer un diagrama de fase en el plano, ya que tenemos sólo dos parámetros, a saber $D/t, G/t$.

Como ya se dijo, dado el carácter par de $V(y)$, el punto $y = 0$ es siempre un extremo del potencial adiabático, i.e.

$$\frac{dV(0)}{dy} = \frac{dE(0)}{dy} = 0 \quad (20)$$

Nos interesa conocer el número de extremos de $V(y)$. Un primer elemento de juicio lo tenemos en rel. (19), que asegura el carácter creciente de $V(y)$ en la región asintótica, $|y| \rightarrow \infty$. Mediante otros argumentos, que por brevedad omitiremos, se concluye que $V(y)$ posee *a lo más tres extremos*. Uniendo estas dos condiciones con la rel. (20) y la propiedad de paridad de $V(y)$, sigue que existen sólo dos alternativas posibles para la forma del potencial adiabático:

(i) Existe un sólo mínimo para el potencial adiabático, el cual necesariamente está en $y = 0$. Naturalmente, el sistema minimiza la energía adoptando la configuración no deformada, que corresponde a $y = 0$.

(ii) Existen dos mínimos simétricos para $V(y)$, digamos, $y = \pm y_M$, habiendo por tanto un máximo en el origen. En este segundo caso la red está deformada, teniendo la "onda de enlace" una amplitud y_M .

Así pues, para decidir si el sistema está deformado, necesitamos evaluar la curvatura de $V(y)$, teniéndose un cambio de régimen al cumplirse la condición,

$$\begin{aligned} \frac{d^2V(0)}{dy^2} &= \frac{1}{D} + \frac{d^2E(0)}{dy^2} = 0 \\ D_c(G) &= -1 / \frac{d^2E(0)}{dy^2} \end{aligned} \quad (21)$$

Acá $D_c(G)$ es el valor crítico del parámetro de interacción e-ph, D ; la curva $D_c(G)$ separa el plano (D, G) en dos regiones; si $D > D_c(G)$ estamos en la región con distorsión de Peierls, y allí el potencial adiabático muestra un máximo en $y = 0$; en cambio, si $D < D_c(G)$ no hay distorsión, y el potencial adiabático muestra un mínimo en $y = 0$.²

Antes de seguir, queremos contrastar estos últimos resultados, asociados a una interacción electrón-fonón "longitudinal" con los de refs. [55,56], donde las interacciones e-e y e-ph son de índole intramolecular. En dichos trabajos se obtienen tres posibles comportamientos para el potencial adiabático: las dos opciones ya mencionadas para nuestro modelo, más otra en la cual $V(y)$ muestra *tres mínimos*, uno de ellos en $y = 0$. Esto abre la posibilidad de una *transición de fase de primer orden*, que ocurre cuando se iguala el nivel de los mínimos central y laterales.

En el caso de nuestro sistema, al variar los parámetros del Hamiltoniano, el potencial adiabático varía continuamente, teniéndose que los mínimos laterales $\pm y_M$ emergen *continuamente* de la posición $y = 0$; lo último significa que nuestras transiciones de fase son *siempre de segundo orden*.

Para obtener $D_c(G)$ se deriva dos veces en forma implícita la ecuación (18) se usa la ecuación (20) y finalmente se reemplaza en (21). El resultado es

²Demos un paso adelante en la comprensión del sistema, y pensemos en la aproximación de Born-Oppenheimer. Entonces, la forma general del potencial adiabático determina las características cualitativas de la función de onda del sistema, y por ende, toda la física asociada. Así, si el potencial adiabático tiene un mínimo central, la función de onda estará centrada en torno a $y = 0$, mientras que para el caso de mínimos laterales, ella presentará (en módulo) dos máximos simétricos, en las posiciones $\pm y_M$.

$$D_c(G) = -\frac{1}{2} (4E^3 + 3a_1E^2 + 2a_2E + a_3) / (12E^2 + 8GE + b_1)$$

donde $E = E(0)$.

En la figura 1 se muestra como la curva $D_c(G)$ divide el espacio de parámetros del sistema en las regiones con distorsión de Peierls (BW) y sin ella. Tal figura exhibe un fenómeno recurrente en la literatura [38,53,30,28]: la presencia de una pequeña repulsión coulombiana favorece el estado distorsionado, pero un ulterior incremento de la repulsión tiende a eliminar la distorsión de Peierls. En el presente caso, el efecto de G es máximo en cuanto a realzar la distorsión si $G \sim 2t$.

Kivelson y colaboradores [59] han insinuado que este comportamiento es atribuible a lo ingenuo del modelo empleado, que sólo considera muy parcialmente la repulsión Coulombiana e-e, y por tanto, dicho fenómeno no debe aparecer en un sistema real. Otros autores [60] han rebatido los argumentos de Kivelson, afirmando que modelos como Hubbard generalizado son suficientemente representativos de los sistemas reales, como el poliacetileno. De cualquier modo es posible sugerir tal resultado con el siguiente argumento: La inclusión de G (pequeño) se manifiesta, esencialmente, en el estrechamiento de la banda. Digamos $t \rightarrow t' = \alpha t$, ($0 < \alpha < 1$), o equivalentemente (en este contexto) $\omega \rightarrow \omega' \approx \omega/\alpha \Rightarrow D \rightarrow D' \approx \alpha D$. Por otro lado, en el límite $G/t \gg 1$, y en nuestro caso de banda semillena, debe aparecer una CW de máxima amplitud (p. ej. ocupándose los sitios pares por dos electrones, y dejando vacíos los sitios impares). Lo último es antagónico con la formación de una onda de enlace, pues la BW es una superposición de configuraciones tipo CW (con un peso de sólo un 25 %) y otras menos simétricas; tal superposición maximiza la densidad de carga entre uniones moleculares, en vez de la carga intramolecular.

En el límite $G \rightarrow \infty$ se cumple que $D_c(G) \sim \frac{1}{2}G$. Este comportamiento concuerda con los cálculos Hartree-Fock para el mismo modelo [29].

Por último, cabe destacar que la figura 1 tiene implícita la presencia de "efec-

tos de tamaño finito" en nuestro anillo de seis sitios. En efecto, ya se comentó en la Introducción que un sistema unidimensional sin interacción e-e está siempre distorsionado, mientras que Fig. 1 indica que la distorsión sólo aparece para $D > 0.166t$ en el caso $G = 0$. Más aun, Gagliano *et al.* [28] mostraron (por extrapolación al límite $N \rightarrow \infty$) que no existe distorsión de Peierls para ningún valor de D si $G < 2t$; lo último entra en contradicción con Fig. 1.

En cambio, para valores mayores de G , nuestro diagrama de fases es bastante parecido al de ref. [28]. De momento preferimos no pronunciarnos respecto a la naturaleza de la región no distorsionada; ella debería corresponder (más o menos claramente) a una CW sólo en el límite $G \rightarrow \infty$; ésto también nos lleva a postergar la discusión sobre la coexistencia de los estados tipo BW y CW, coexistencia sugerida por la literatura precedente [28,29,26].

La Aproximación de Born–Oppenheimer

Terminemos esta sección dando una expresión para el Hamiltoniano empleado en la aproximación de Born–Oppenheimer, el cual se obtiene simplemente al reintroducir *a-posteriori* la energía cinética de la red, sumándola al potencial adiabático, rel. (17); usando rels. (15) y (16) obtenemos,

$$H_{\text{Born-Oppen.}} = -\omega \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) = \frac{-1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{y^2}{2D} + E(y) \quad (22)$$

donde $M = 1/(2\omega\lambda^2)$ es la "masa iónica".

Concluiremos esta revisión de los aspectos relativos a las técnicas de solución del problema con una presentación esquemática de la solución general.

4 Solución General

Recordemos brevemente el problema a resolver: se trata de encontrar el estado $|\Psi\rangle$, que satisface

$$(H_{A_2 \oplus B_2} + H_{Ph}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (23)$$

Esta no es una cuestión trivial ya que $H_{A_2 \oplus B_2}$ incluye variables electrónicas y fonónicas acopladas (ver rel. (14)). Además está el término, puramente fonónico, H_{Ph} . La función de onda, que minimiza $(H_{A_2 \oplus B_2} + H_{Ph})$, tiene la forma general [55]

$$|\Psi(E)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} [\alpha_n(E)|A_2, 1\rangle + \beta_n(E)|A_2, 2\rangle + \gamma_n(E)|A_2, 3\rangle + \delta_n(E)|B_2, 1\rangle] \otimes |n\rangle \quad (24)$$

donde

$$|n\rangle = \frac{(b^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle_{Ph}$$

Encontrar la solución consiste en determinar los coeficientes $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n, \delta_n$. La sustitución de rel. (24) en (23) nos lleva a las relaciones recursivas para los coeficientes

$$\begin{aligned} (E_n + 2t + \frac{1}{2}G)\alpha_n + \sqrt{2} t\beta_n + \sqrt{6} t\gamma_n &= -2\lambda (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1}) \\ \sqrt{2} t\alpha_n + (E_n - \frac{1}{2}G)\beta_n &= \sqrt{2} \lambda (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1}) \\ \sqrt{6} t\alpha_n + (E_n + \frac{3}{2}G)\gamma_n &= -\sqrt{6} \lambda (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1}) \\ (E_n + 2t + \frac{1}{2}G)\delta_n &= -2\lambda (\sqrt{n} \alpha_{n-1} + \sqrt{n+1} \alpha_{n+1}) \\ &\quad + \sqrt{2} \lambda (\sqrt{n} \beta_{n-1} + \sqrt{n+1} \beta_{n+1}) \\ &\quad - \sqrt{6} \lambda (\sqrt{n} \gamma_{n-1} + \sqrt{n+1} \gamma_{n+1}) \end{aligned}$$

donde $E_n = E - \omega n$. Estas ecuaciones permiten despejar los coeficientes α_n, β_n y γ_n , en términos de δ_{n-1} y δ_{n+1}

$$\alpha_n = -\frac{2\lambda a_n}{d_n} (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1})$$

$$\beta_n = \frac{\sqrt{2} \lambda b_n}{f_n} (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1})$$

$$\gamma_n = -\frac{\sqrt{6} \lambda c_n}{d_n g_n} (\sqrt{n} \delta_{n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{n+1})$$

la taquigrafía asociada es

$$a_n = \left(E_n^2 + (G - 2t)E_n + 3tG - \frac{3}{4}G^2 \right)$$

$$b_n = \left(E_n^2 + (2G + 4t)E_n + \frac{9}{2}G^2 + 6tG - 12t^2 \right)$$

$$c_n = \left(E_n^3 + \frac{3}{2}GE_n^2 + \left(\frac{1}{4}G^2 + 4t^2\right)E_n - \frac{3}{8}G^3 - 6t^2G \right)$$

$$d_n = \left(E_n^3 - \left(\frac{3}{2}G - 2t\right)E_n^2 - \left(\frac{1}{4}G^2 - 2tG\right)E_n - \frac{3}{8}G^3 - \frac{3}{2}tG^2 \right)$$

$$f_n = \left(E_n^3 + \left(\frac{3}{2}G + 2t\right)E_n^2 - \left(\frac{1}{4}G^2 - 2tG + 8t^2\right)E_n - \frac{3}{8}G^3 - 3tG^2 \right)$$

$$g_n = \left(E_n + \frac{3}{2}G \right)$$

$$h_n = \left(E_n + 2t + \frac{1}{2}G \right)$$

Finalmente la ecuación *clave* para δ_n es

$$U_{n-2} \delta_{n-2} + \left(\sqrt{\frac{n}{n-1}} U_{n-2} + \sqrt{\frac{n+1}{n+2}} U_n - h_n \right) \delta_n + U_n \delta_{n+2} = 0$$

el factor U_{n-2} se ha definido como

$$U_{n-2} = 2\lambda^2 \left(\frac{2a_{n-1} f_{n-1} g_{n-1} + b_{n-1} d_{n-1} g_{n-1} + 3c_{n-1} f_{n-1}}{d_{n-1} f_{n-1} g_{n-1}} \right) \sqrt{(n-1)n}$$

Una expresión de la forma

$$P_{n-2} \delta_{n-2} + Q_n \delta_n + R_{n+2} \delta_{n+2} = 0 \quad (25)$$

se puede escribir como el producto de una matriz tridiagonal por un vector. Conviene, sin embargo, distinguir dos casos

i) *Caso par* ($\delta_1 = \delta_3 = \dots = 0$). En este caso la matriz asociada a (25) es

$$\Delta_{\infty} = \begin{bmatrix} Q_0 & R_0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ P_0 & Q_2 & R_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & P_2 & Q_4 & R_4 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & P_4 & Q_6 & R_6 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_6 & Q_8 & R_8 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & R_{\infty} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & P_{\infty} & Q_{\infty} \end{bmatrix}$$

ii) *Caso impar* ($\delta_0 = \delta_2 = \dots = 0$). Aquí la matriz correspondiente resulta ser

$$\Delta_{\infty} = \begin{bmatrix} Q_1 & R_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ P_1 & Q_3 & R_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & P_3 & Q_5 & R_5 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & P_5 & Q_7 & R_7 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_7 & Q_9 & R_9 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots & R_{\infty} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & P_{\infty} & Q_{\infty} \end{bmatrix}$$

En ambos casos las *condiciones de borde* son

$$\delta_{-2} = \delta_{-1} = 0, \quad \delta_n \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad n \rightarrow \infty \quad (26)$$

Previo a iniciar el proceso de resolución de este problema es necesario hacer una estimación del valor de n , digamos $n = N$, para el cual se cumpla razonablemente la condición límite indicada en rel. (26). Estudiando la ecuación (25) se concluye que

$$\delta_n \sim \frac{12\lambda^2}{n\omega^2} \delta_{n-2} \quad \text{para} \quad n \rightarrow \infty$$

i.e., debe cumplirse $N \gg 12[\lambda/\omega]^2 \equiv Q$, teniéndose adicionalmente que

$$\delta_n \sim O\left(\sqrt{\frac{Q^n}{n!}}\right),$$

de igualar los determinantes de estas matrices a cero se obtienen los E_n , que sustituidos en (25) nos da δ_n .

El método de triangulación conduce, expeditamente, a la evaluación del determinante. En efecto la expresión recursiva para el determinante es

$$\Delta_k = Q_{(2k-1-s)} \Delta_{(k-1)} - P_{(2k-3-s)} R_{(2k-3-s)} \Delta_{(k-2)}$$

Δ_k debe ser iterado hasta llevar k al valor escogido para N . El subíndice, s , selecciona los casos par ($s = 1$) e impar ($s = 0$). En el asunto que nos motiva

$$\Delta_k = V_{(2k-1-s)} \Delta_{(k-1)} - U_{(2k-3-s)}^2 \Delta_{(k-2)}$$

donde V_n se ha definido como

$$V_n = \left(\sqrt{\frac{n}{n-1}} U_{n-2} + \sqrt{\frac{n+1}{n+2}} U_n - h_n \right)$$

5 Criterios para una Interpretación Física del Estado Fundamental

Habiendo materializado ya la técnica recién descrita quedamos en posesión de la función de onda; esto es, un compendio con el máximo conocimiento acerca del sistema. Recurrimos a esta función de onda para dar respuesta cuantitativa a algunas cuestiones de interés. Antes de pasar a ello debemos puntualizar que:

i) Dado que estamos haciendo un estudio a bajas temperaturas, el comportamiento del sistema es el de su estado fundamental. En consecuencia todos los promedios se tomarán respecto a dicho estado.

ii) Efectuaremos un muestreo representativo del espacio de parámetros; claro está, no se tratará de un barrido exhaustivo sobre dicho espacio, dado su carácter tridimensional (i.e. corresponde a las variables independientes λ , ω y G ; a su vez $t = 1$ es nuestra unidad de energía). Es claro que un sistema real tiene adscrito un conjunto de parámetros. En este sentido diremos que a tal sistema corresponde sólo un punto de este espacio. Eventualmente se puede actuar sobre el sistema a objeto de modificar alguno de sus parámetros: típicamente, la presión hidrostática trae consigo un incremento en el ancho de banda electrónica $4t$. Las preguntas a responder las clasificamos en tres categorías; valores medios de variables fonónicas, electrónicas y correlaciones e-ph.

Promedios fonónicos

a) La magnitud definida por

$$\mathcal{K} = \frac{\langle \Psi | x^4 | \Psi \rangle}{|\langle \Psi | x^2 | \Psi \rangle|^2}$$

De acuerdo al análisis hecho en el Apéndice II, en el límite $\omega \rightarrow 0$ se cumple:

$\mathcal{K} = 3$ si el potencial adiabático posee un sólo mínimo central de carácter armónico (i.e. si el potencial es parabólico mientras $|y|$ no sea mucho mayor que la amplitud media de oscilación fonónica); en tal caso la red no está deformada.

$\mathcal{K} = 1$ si el potencial muestra dos mínimos bien diferenciados (estado dimerizado).

Las formas intermedias a las mencionadas, que adquiere el potencial adiabático, se manifiestan también en valores intermedios para \mathcal{K} [56]. El resultado que mostraremos es un amplio barrido en ω , de suerte que incluye y trasciende el límite adiabático. En este último caso ya no es lícito vincular, directamente, la forma del potencial con el valor de \mathcal{K} ; en cambio, teniendo en mente la existencia de una *energía del punto cero* no nula para la parte fonónica, es posible vincular los resultados obtenidos con la forma del potencial adiabático (esta última afirmación no está garantizada *a-priori*, pero se desprenderá como una de las consecuencias importantes de este trabajo).

b) El acoplamiento e-ph conlleva una modificación de la frecuencia de vibración de los iones. La frecuencia efectiva es [61]

$$\omega_{ef} = \omega \left(\frac{\Delta x(0)}{\Delta x(\lambda)} \right)^2$$

El compromiso entre ω_{ef} y λ se dilucida directamente evaluando el lado derecho de esta ecuación, para los diversos valores asignados a λ .

Promedios electrónicos

Estamos interesados en indagar sobre dos tipos de ordenamiento electrónico ampliamente referenciados. Se trata de las *onda de carga* (CW) y *onda de enlace* (BW). Respecto a la primera consiste en disponer un electrón sitio por medio, hay dos prototipos

$$\begin{aligned} |CW\rangle_I &= c_1^\dagger c_3^\dagger c_5^\dagger |0\rangle \\ |CW\rangle_{II} &= c_2^\dagger c_4^\dagger c_6^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (27)$$

Estos prototipos son incompatibles con los requisitos de ecuanimidad que impone el Hamiltoniano. Sin más los desechamos y adoptamos dos construcciones enteramente satisfactorias, que sí satisfacen las condiciones de simetría requeridas por el

Hamiltoniano (i.e. se trata de funciones bases de RIs del grupo C_{6v}).

$$|CW\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|CW\rangle_I + |CW\rangle_{II}) \quad (28)$$

$$|CW\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|CW\rangle_I - |CW\rangle_{II}) \quad (29)$$

Es fácil constatar que $|CW\rangle_+$ pertenece a la RI A_2 de C_{6v} , pues es invariante ante una rotación C_6 , y cambia de signo ante cualquier plano especular σ_v o σ_d . Del mismo modo se verifica que $|CW\rangle_-$ pertenece a la RI B_1 ; en particular, el signo “-” que aparece al lado derecho de rel. (29) asegura el cambio de signo ante la operación C_6 ; a su vez, el signo “+” de rel. (29) asegura la invariancia ante la misma operación. Pronto se explicitarán estos resultados de un modo más cuantitativo.

En la BW aparece la densidad electrónica formando *enlaces* a primeros vecinos de un modo alternado; p.ej. en nuestro anillo, podemos tener las BW [1-2 3-4 5-6] y [2-3 4-5 6-1]. Para dar una definición rigurosa conviene definir los operadores *bond*

$$\begin{aligned} \sigma_I^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1^\dagger + c_2^\dagger) \\ \sigma_{II}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_2^\dagger + c_3^\dagger) \\ \sigma_{III}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_3^\dagger + c_4^\dagger) \\ \sigma_{IV}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_4^\dagger + c_5^\dagger) \\ \sigma_V^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_5^\dagger + c_6^\dagger) \\ \sigma_{VI}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c_6^\dagger + c_1^\dagger) \end{aligned}$$

Sin pretender que estos operadores tengan buenas propiedades algebraicas y sólo para agilizar la operatoria, presentamos los anticonmutadores

$$\sigma_i \sigma_j^\dagger + \sigma_j^\dagger \sigma_i = \delta_{i,j} + \frac{1}{2} \delta_{i,(j+1)}$$

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 0$$

Al igual que en el caso de CW, se definen dos prototipos de BW.³

$$\begin{aligned} |BW\rangle_I &= \sigma_I^\dagger \sigma_{II}^\dagger \sigma_{III}^\dagger \sigma_V^\dagger |0\rangle \\ |BW\rangle_{II} &= \sigma_{II}^\dagger \sigma_{IV}^\dagger \sigma_{VI}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (30)$$

que por idénticas razones desestimamos, para privilegiar combinaciones que pertenezcan a RIs del grupo C_{6v} :

$$|BW\rangle_+ = |BW\rangle_{II} + |BW\rangle_I \quad (31)$$

$$|BW\rangle_- = |BW\rangle_{II} - |BW\rangle_I \quad (32)$$

A partir de estas expresiones, es fácil constatar que una rotación C_6 deja invariante la combinación de BWs con signo "+", mientras que la combinación de BWs con signo "-" resulta afectada por un factor -1 ante la acción de igual operación. Este análisis es consonante con los resultados que pronto se explicitarán.

Un aspecto a destacar aquí es que, mientras la CW representa una "onda de cargas", donde cada carga está localizada en una celda cristalina (típicamente, una molécula), la BW también se puede visualizar como una onda de cargas, pero ahora localizadas en las uniones inter-celdas.

Poco sentido tendría la referencia a BW y CW si no explicitáramos su conexión con la base del espacio de Hilbert descompuesta en términos de las simetrías del Hamiltoniano. La relación explícita es

$$\begin{aligned} |A_2, 1\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} (|BW\rangle_I + |BW\rangle_{II}) - \frac{1}{\sqrt{3}} (|CW\rangle_I + |CW\rangle_{II}) \\ |A_2, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma_I^\dagger \sigma_{II}^\dagger \sigma_{III}^\dagger + \sigma_{II}^\dagger \sigma_{III}^\dagger \sigma_{IV}^\dagger + \sigma_{III}^\dagger \sigma_{IV}^\dagger \sigma_V^\dagger \\ &\quad + \sigma_{IV}^\dagger \sigma_V^\dagger \sigma_{VI}^\dagger + \sigma_V^\dagger \sigma_{VI}^\dagger \sigma_I^\dagger + \sigma_{VI}^\dagger \sigma_I^\dagger \sigma_{II}^\dagger) |0\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} (|BW\rangle_I + |BW\rangle_{II}) + \frac{1}{\sqrt{6}} (|CW\rangle_I + |CW\rangle_{II}) \\ |A_2, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|CW\rangle_I + |CW\rangle_{II}) \end{aligned} \quad (33)$$

³La BW $|BW\rangle_I$ de rel. (30) se puede visualizar en la forma [1-2 3-4 5-6], mientras que la BW $|BW\rangle_{II}$ corresponde a [2-3 4-5 6-1].

$$|B_2, 1\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}(|BW\rangle_{II} - |BW\rangle_I)$$

Observemos que $|BW\rangle_+$, $|BW\rangle_-$ son ortogonales entre sí, y lo mismo vale para el par $|CW\rangle_+$, $|CW\rangle_-$. Para cerciorarse basta una mirada sobre las diferentes RIs. Allí se lee

$$|BW\rangle_+ = \sqrt{\frac{3}{5}}|A_2, 1\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}}|A_2, 3\rangle \quad (34)$$

$$|BW\rangle_- = |B_2, 1\rangle \quad (35)$$

$$|CW\rangle_+ = |A_2, 3\rangle$$

$$|CW\rangle_- = |B_1, 3\rangle \quad (36)$$

Así pues, si el sistema se encuentra en el estado $|\Psi\rangle$, la probabilidad de que éste configure una onda de enlace $Pr(BW)$ o carga $Pr(CW)$ se mide como

$$Pr(BW) = \frac{\langle\Psi|((|BW\rangle\langle BW|)_+ + (|BW\rangle\langle BW|)_-)|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (37)$$

y

$$Pr(CW) = \frac{\langle\Psi|CW\rangle\langle CW|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}|CW\rangle \equiv |CW\rangle_+ \quad (38)$$

Dado que los estados tipo CW y BW no son mutuamente ortogonales, la suma $Pr(CW) + Pr(BW)$ puede ser mayor que uno (ver más adelante comentarios en torno a Fig. 6).

Un barrido en G es apropiado para acceder a un generoso y sustantivo caudal de información sobre el rol de la interacción electrón-electrón en el fenómeno de distorsión de Peierls. Hacemos notar que si los valores de los parámetros plantean un problema *no-adiabático* y que correlaciona decididamente variables electrónicas y fonónicas, una definición basada en operadores puramente electrónicos queda en algún sentido obsoleta, debiendo ser generalizada de modo que contemple términos electrónicos y fonónicos.

6 Resultados no Adiabáticos

En la Fig. 2 se muestra el parámetro \mathcal{K} versus la frecuencia fonónica ω para el caso sin interacción e-e y un acoplamiento e-ph longitudinal $\lambda = 0.3$. En tal figura queda de manifiesto el significado de dar un tratamiento cuántico a las variables fonónicas. En efecto el símil clásico de Fig.2 es Fig.3. Cuando atribuimos un comportamiento clásico a las vibraciones de la red estamos evocando el potencial adiabático y en tal escenario podemos hablar en términos categóricos: si $\omega < \omega_{cr}$ el sistema está deformado en tanto que para $\omega > \omega_{cr}$ no lo está (véase Fig.3). Esto contrasta con la versión cuántica (Fig.2). Aquí parece difuminarse la distinción entre sistema con y sin distorsión [55,56].

Para complementar la discusión en torno a las Figs.2 y 3, evaluaremos nuevamente \mathcal{K} variando el parámetro de acoplamiento e-ph, λ ; mantendremos la interacción e-e nula, y fijaremos la frecuencia fonónica en un valor francamente no adiabático $\omega = 0.7$, ver Fig. 4, y en el caso extremo adiabático, $\omega = 0$, ver Fig. 5 . Las Figs.2 y 4 son elocuentes; aun en el caso cuántico persisten los regímenes con distorsión ($\mathcal{K} \sim 1$), y sin ella ($\mathcal{K} \sim 3$). Pero en ambos casos existe un régimen intermedio, en el cual la BW está apenas insinuada. Naturalmente, el paso desde el caso no distorsionado a la fase BW ocurre en la dirección de λ creciente. Consideremos ahora la Fig. 5, asociada al caso clásico $\omega = 0$; en ella hay una dicotomía: la red está deformada $\lambda > \lambda_{cr}$, o no lo está $\lambda < \lambda_{cr}$. Esto, ya vimos, proviene de la posibilidad de escribir el potencial adiabático en términos del parámetro $D = \frac{2\lambda^2}{\omega}$, que importa un compromiso entre ambos parámetros originales, λ y ω ; de hecho, la última expresión permite definir $\lambda_c = \sqrt{\omega D_c(G)/2}$ para ω fijo.

De las figuras 2-5 concluimos que en los casos extremos $D \sim 0$ y D muy grande, se reproduce la situación clásica. Mientras que para valores intermedios de D , no hay correspondencia con ésta. Con todo, ésto no es sorprendente, ya que

$D \sim 0$ y D muy grande aluden a un sistema determinado, esencialmente, por la influencia de ω en el primer caso y λ en el segundo de modo que las fluctuaciones cuánticas no son significativas aquí (en el sentido que no son capaces de provocar una modificación radical del cuadro). En contraste cuando no hay hegemonía de ω o λ las fluctuaciones cuánticas sí son relevantes. Esto explica el comportamiento continuo de \mathcal{K} en las Figs.2 y 4.

Al considerar distintos gráficos de \mathcal{K} versus λ con G y ω fijos, podemos pasar continuamente de Fig. 4 a la Fig. 5 tomando valores de ω cada vez más pequeños; estas conclusiones son similares a las obtenidas por Proetto y Falicov [56].

La Fig. 6 muestra la probabilidad de ondas de carga y enlace, ver rels. (37) y (38), en función de la repulsión coulombiana a primeros vecinos (G). Aquí se confirma que el efecto de una repulsión coulombiana intensa es estabilizar la onda de carga y, consecuentemente, deteriorar la onda de enlace. Si G es algo más moderada, en relación a la magnitud del acoplamiento e-ph, pueden coexistir ondas de carga y enlace (digamos, ambas probabilidades mayores que un 50 %). Lo último confirma los resultados de varios trabajos precedentes [27,26,28,29,48]. Finalmente esta figura también nos muestra que liberando al sistema del escollo que impide a un par de sitios vecinos compartir un electrón, esto es la repulsión intersitio, se establece una onda de enlace. Por cierto estas palabras son exactas en referencia a la Fig. 6 solamente ya que por tratarse de un sistema finito, no es suficiente que $G = 0$ y λ arbitrariamente pequeño para estabilizar una onda de enlace. En sistemas finitos es necesario que λ supere un cierto umbral; explícitamente $D = \frac{2\lambda^2}{w} > D_c(G)$, para que se establezca la onda de enlace. De hecho, tal es el caso de Fig. 6 en la región de G pequeño, pues $D = 0.338 > D_c \approx 0.17$; i.e. en tal región es estable una BW. Como último comentario, en torno a la Fig. 6, diremos que existe *onda de carga residual* en el punto $G = 0$. Esto es, a pesar que no está presente su agente generador (G), aun así, pervive una onda de carga. Este comportamiento puede interpretarse cinemáticamente a través del hecho que los

electrones satisfacen la estadística de Fermi-Dirac, existiendo por tanto un "hueco de correlación de Pauli" en torno a cada posición electrónica, lo que disminuye la probabilidad de ocupación de un sitio inmediatamente vecino a otro ya ocupado por un electrón; esta "correlación repulsiva" es el germen de la CW.

La Fig. 7 es un gráfico de la frecuencia efectiva ω_{ef} , calculada de acuerdo a la definición dada más arriba, como función del parámetro de acoplamiento e-ph λ . En general, ω_{ef} se puede interpretar como la energía típica para generar una excitación de naturaleza vibracional sobre el sistema, o, en el caso no deformado, ω_{ef} puede asociarse con la constante elástica "efectiva" de la red K_{ef} (lo último a través de la relación $K_{ef} = M\omega_{ef}^2$, siendo M la masa relevante asociada con el modo de vibración). Según dicha figura, la fuerza de restitución, de los iones a sus posiciones de equilibrio, se debilita monótonamente con el incremento del acoplamiento entre los sistemas electrónico y fonónico (λ). Este resultado es consistente con la Fig. 4, la cual informa sobre la tendencia de la red a deformarse cuando se incrementa el valor de λ . El origen de esta distorsión en la red⁴ no tiene misterios: la densidad electrónica asociada a un electrón es compartida por dos iones vecinos, apantallando la carga de ambos sitios. La consecuencia inmediata de este apantallamiento es reducir la intensidad de la interacción coulombiana entre los iones, lo cual es equivalente a disminuir la fuerza de restitución respecto a las posiciones nominales de equilibrio; cuando esta fuerza restauradora se hace negativa, naturalmente surge la distorsión.

Para el caso distorsionado (extremo derecho de la figura 7), cambia el significado de ω_{ef} ; de hecho, ahora esta magnitud se puede interpretar como la separación entre los dobletes de energía, dobletes asociados con el aspecto de "doble pozo" que adquiere el potencial adiabático (ver más adelante).

El punto de partida para extraer toda información posible acerca del sistema es

⁴Enfatizamos que esta distorsión corresponde al fonón de momentum π o distorsión de periodos dos.

el conocimiento de los autovalores del Hamiltoniano. Es este hecho el que nos ha inducido a realizar los cálculos que mostramos en la Fig. 8. Allí la curva continua representa el estado fundamental (resultado exacto) en función de la frecuencia de vibración de la red. Los puntos corresponden al cálculo equivalente (energía fundamental) pero dentro de la *aproximación de Born-Oppenheimer*, cuyo Hamiltoniano asociado aparece en rel. (22) El cálculo se efectúa resolviendo numéricamente la ecuación de autoenergías asociada a tal Hamiltoniano.

La Fig. 8 muestra gran coincidencia entre los resultados cuánticos y Born-Oppenheimer, sobre todo en la región de baja frecuencia fonónica. Lo último es bastante natural, ya que en este límite el problema es *per se* adiabático. Sin embargo cuando ω crece aproximándose a la región donde la red sufre la transición *distorsionada* \leftrightarrow *no-distorsionada* tal coincidencia se deteriora ligeramente.

Otro aspecto que, creemos, merece ser comentado es la posición relativa de ambas curvas, la continua y de puntos, en la Fig. 8. Lo que allí se observa es cómo el resultado Born-Oppenheimer está siempre por debajo del exacto. Esta tendencia no tiene más substancia que ser una adhesión obligada al resultado de carácter general [62], que pasamos a describir. Pensemos en el problema cuántico de encontrar la función de onda para un sistema de N iones — todos de masa M — y Z electrones cuya masa es m . El Hamiltoniano de este sistema es [58]

$$H = - \sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{X_i}^2 + \sum_{i,j} V(X_i - X_j) + \sum_{i,j} g(X_i - R_j) - \sum_{l=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_l}^2 + \sum_{i,j} U(R_i - R_j)$$

donde X_l son las coordenadas electrónicas y R_l las iónicas. Los primeros tres términos de este Hamiltoniano son respectivamente, la energía cinética del sistema electrónico, algún tipo de interacción entre electrones y un término de acoplamiento entre iones y electrones. Los dos últimos términos aluden exclusivamente al sistema iónico, representan sus energías cinética y de interacción. El problema en cuestión es determinar Ψ y E tales que

$$H\Psi = E\Psi$$

sabemos que esta solución se puede construir como

$$\Psi(R_1, R_2, \dots, R_N, X_1, X_2, \dots, X_Z) = \Phi(R_1, R_2, \dots, R_N; X_1, X_2, \dots, X_Z)\chi(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

donde Φ es la función de onda del sistema electrónico moviéndose en el escenario que generan los iones estáticos en las posiciones R_i , y dependiendo por ello (tanto Φ como los autovalores asociados) paramétricamente de R_i . Lo que exactamente queremos decir es

$$h\Phi = \Omega(R_1, R_2, \dots, R_N)\Phi$$

donde

$$h = -\sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{X_i}^2 + \sum_{i,j} V(X_i - X_j) + \sum_{i,j} g(X_i - R_j)$$

Definamos el Hamiltoniano para el movimiento de los iones en el potencial adiabático, Ω , debido a la nube electrónica

$$\tilde{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j} U(R_i - R_j) + \Omega(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Hemos, con ésto, redefinido el problema

$$\tilde{H}\tilde{\Psi} = \tilde{E}\tilde{\Psi}$$

Sólo resta comparar las energías (E y \tilde{E}) obtenidas por ambos predicamentos.

Observemos que el producto interno

$$\langle f |, (H - \tilde{H}) | f \rangle \geq 0$$

es positivo definido para toda función f , pues

$$H - \tilde{H} = h - \Omega$$

y Ω es autovalor de h . Entonces como anunciamos más arriba $E \geq \tilde{E}$. Una manera, ciertamente informal pero muy sugestiva, de comprender esto consiste en

extrapolar al contexto de nuestro problema variacional, el resultado válido para un par de funciones f_1 y f_2

$$\min(f_1 \pm f_2) \geq \min f_1 + \min f_2$$

El significado de la desigualdad $E \geq \tilde{E}$ es $E_n \geq \tilde{E}_{gs}$, donde E_n y \tilde{E}_{gs} son, respectivamente, los autovalores del Hamiltoniano H y el estado fundamental de \tilde{H} . En particular $E_{gs} \geq \tilde{E}_{gs}$. Esta afirmación se fundamenta en un rasgo inherente a un Hamiltoniano, del tipo aquí estudiado, i.e. su espectro es acotado inferiormente.

Aprovechemos, por último, de observar que

$$\tilde{E} = (\tilde{\Psi}, \tilde{H}\tilde{\Psi}) = \left(\tilde{\Psi}, \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j} U(R_i - R_j) \right] \tilde{\Psi} \right) + \Omega(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

y especialicemos al caso que nos interesa, i.e. $U \geq 0$. Dado que

$$\left(\tilde{\Psi}, \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_i}^2 \right] \tilde{\Psi} \right) \geq 0$$

se concluye

$$\left(\tilde{\Psi}, \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j} U(R_i - R_j) \right] \tilde{\Psi} \right) \geq 0$$

y en consecuencia $\tilde{E} \geq \Omega_M$, donde Ω_M es el mínimo absoluto del potencial adiabático $\Omega\{R_j\}$. Combinando esta desigualdad con un resultado mostrado en el párrafo precedente, podemos afirmar $E \geq \tilde{E} \geq \Omega_M$, i.e. hemos acotado \tilde{E} . La última desigualdad ($\tilde{E} \geq \Omega_M$) debe ser interpretada cuidadosamente. El espectro \tilde{E}_n del Hamiltoniano \tilde{H} , construido con el potencial adiabático $\Omega\{R_j\}$, verifica $\tilde{E}_n \geq \Omega\{R = R_{min}\}$ para todos los autovalores (n) relacionados al potencial (Ω). Aquí R_{min} representa al conjunto de coordenadas iónicas que minimizan Ω . La desigualdad, que comentamos, se puede entender satisfactoriamente apelando al principio de incertidumbre; si Ω tiene sólo un mínimo, digamos Ω_{min} , el estado fundamental de \tilde{H} , \tilde{E}_{gs} , deberá ser mayor que Ω_{min} ya que si $\tilde{E}_{gs} = \Omega_{min}$ conoceríamos tanto las posiciones, $(R_i) = (R_i)_{min}$, de los iones como sus momenta,

$P_l^2 = 0$ (esto último porque \tilde{H} es una función cuadrática de P_l). Algo más interesante es el caso si Ω tiene dos mínimos. Ahora \tilde{E}_{gs} se puede descomponer en dos partes, \tilde{E}'_{gs} y Δ . Explicitando $\tilde{E}_{gs} \approx \tilde{E}'_{gs} - \Delta$, \tilde{E}'_{gs} es la menor de las dos energías de punto cero (a cada mínimo del potencial hay asociada una energía de punto cero) y $\Delta (> 0)$ la probabilidad de ir al otro pozo (efecto túnel). $\tilde{E} \geq \Omega$ dice que aun así no es posible que \tilde{E}_{gs} se sumerja por debajo del mínimo del potencial.

En la Fig. 9 graficamos $\Delta_0 \equiv E_1 - E_0$ versus la frecuencia fonónica ω ; acá E_0 y E_1 son las energías de los estados fundamental y primero excitado, respectivamente (denotadas por $E_{B2,0}$ y $E_{A2,0}$ respectivamente en el Apéndice II). Los restantes parámetros se mantienen fijos, $\lambda = 0.18$, $G = 0$.

Parece pertinente hacer, cuando menos, tres comentarios en relación con esta figura.

(i) Empecemos considerando el extremo izquierdo del gráfico, donde $\omega \sim 0$; allí el sistema está *necesariamente deformado*. En efecto, considerando rel. (17) y tomando el límite $\omega \rightarrow 0$, se cumple que $1/D \rightarrow 0$, haciéndose despreciable la contribución de la energía elástica al potencial adiabático, salvo para valores muy grandes de y . Por otro lado, $E(y)$ decrece cuando $|y|$ crece, presentando un máximo en $y = 0$, como se puede verificar del cálculo numérico. De acá se concluye que también $V(y)$ *presenta un máximo* en $y = 0$; al usar ahora la expresión asintótica de $V(y)$ en $y \rightarrow \infty$, rel. (19), vemos que $V(y)$ es creciente en tal límite. Combinando estas dos últimas propiedades sigue que, para ω pequeño, el potencial adiabático necesariamente presenta *dos mínimos simétricos*, digamos, en $\pm y_M$, los cuales son bastante profundos⁵ para $\omega \rightarrow 0$.

Este resultado es bastante intuitivo, pues ω pequeño corresponde a un sistema *fácilmente deformable*; por otro lado, también Fig. 1 corrobora la existencia de una distorsión tipo BW de la red en este caso donde $D \rightarrow \infty$. En Fig. 10 se muestra

⁵Usando rel. (19) se concluye $V(0) - V(y_M) = 6D = 12\lambda^2/\omega \rightarrow \infty$.

un potencial adiabático en este límite de baja frecuencia.

En este caso de baja frecuencia, donde el potencial adiabático presenta dos mínimos simétricos separados por una "robusta" barrera central, los niveles de energía aparecen agrupados en estrechos "dobletes", como se puede constatar de la figura 10 (notar allí la gran amplificación necesaria para resolver estos dobletes). La separación del doblete de menor energía, $E_1 - E_0 = \Delta_0$ es de gran interés, pues permite estimar el *tiempo de túnel* entre las dos configuraciones, tipo BW, estáticas asociadas con el estado fundamental. Estas dos configuraciones son (ver rel. (30)) $|BW\rangle_I$ y $|BW\rangle_{II}$, o en notación más intuitiva, [1-2 3-4 5-6] y [2-3 4-5 6-1] respectivamente.⁶ Como se muestra en el Apéndice II, la primera configuración está asociada con el pozo derecho del potencial adiabático (ver Fig. 11), y la segunda con el pozo izquierdo. Además, en dicho apéndice se muestra que el tiempo de túnel entre estas configuraciones vale

$$\tau = \frac{\pi}{\Delta_0} \quad (39)$$

Como $\Delta_0 \ll \omega$ en este límite de baja frecuencia, entonces el tiempo de túnel τ es mucho mayor que el tiempo característico de vibración $\tau_{Vibr} \sim 2\pi/\omega$; también τ es mucho mayor que el tiempo de transferencia electrónico, o cualquier otro tiempo característico del sistema. Esto significa que los estados $|BW\rangle_I$ y $|BW\rangle_{II}$ son *cuasiestacionarios* (i.e. experimentan una muy lenta evolución temporal; ver Apéndice II).

Una visión alternativa de rel. (39) se obtiene a través del *coeficiente de transmisión* de la barrera central del potencial adiabático, P_T (transmisión vinculada con una transición entre las BW asignadas al pozo derecho, [1-2 3-4 5-6], e izquierdo, [2-3 4-5 6-1]).

Interpretemos semiclásicamente $1/\tau_{Vibr}$ como el número de veces que el sistema rebota contra la barrera central del potencial adiabático, ésto por unidad

⁶En realidad rel. (30) sólo describe la parte electrónica; la parte fonónica se construye como la deformación de la red asociada a cada uno de estos estados.

de tiempo (i.e. "número de intentos" de cruzar la barrera). A su vez $1/\tau$ es el "número de éxitos" en cuanto a cruzar la barrera, de modo que

$$P_T \sim \tau_{Vibr}/\tau \sim \Delta_0/\omega \quad (40)$$

La probabilidad P_T puede ser estimada mediante los argumentos del Apéndice II. Una estimación más directa, aunque poco rigurosa (pero con cierto "sabor" físico) es ésta; partamos de la aproximación de Born-Oppenheimer, rel. (22), reemplacemos la barrera central del potencial adiabático por una barrera cuadrada de ancho $2y_M$ (distancia entre los mínimos del potencial adiabático) y altura $V_M = V(0) - V(y_M)$. Lo último se puede justificar parcialmente al notar que la derivada de $V(y)$ es nula en $x = 0$. Por cierto que esta aproximación es burda y a lo más podemos aspirar obtener de ella los órdenes de magnitud correctos.

$$\frac{y^2}{2D} + E(y) = V(y) \approx V(0) - Qy^2 \quad \text{si } |y| \leq y_M \quad (41)$$

Particularizando a nuestra barrera cuadrada los resultados sobre "efecto túnel" de cualquier texto de Mecánica Cuántica, y usando como energía incidente la energía cinética del punto cero, $E_K = \omega/4 \ll V_M$, la probabilidad de túnel viene dada por

$$P_T \approx 16 \frac{E_K}{V_M} \exp[-y_M \sqrt{8M V_M}] \quad (42)$$

donde $M = 1/(2\omega\lambda^2)$ es la "masa" que aparece en rel. (22). Para vincular entre sí las magnitudes V_M y y_M , podemos imaginar la barrera central del potencial adiabático como una parábola invertida,

$$\frac{y^2}{2D} + E(y) = V(y) \sim V(0) - Qy^2 \quad \text{si } |y| \leq y_M$$

y en este límite de baja frecuencia, $1/D \sim 0$, podemos despreciar la parte elástica⁷, infiriendo que $Q \sim \frac{1}{2}(\partial E/\partial y)_{y=0}$. Como la parte electrónica sólo depende

⁷Esta aproximación lleva a subestimar el valor de y_M , pero con ello corregimos en parte la aproximación de la barrera cuadrada de ancho $2y_M$.

de G , se concluye, $Q = Q(G)$. Introduciendo esta ligadura entre y_M y V_M en rel. (42) sigue

$$P_T \sim \frac{4\omega}{V_M} \exp[-2V_M/\sqrt{Q\lambda^2\omega}] .$$

Combinando esta última expresión con rel. (40), sigue que existe una dependencia exponencial

$$\log[E_1 - E_0] \sim -Cte V_M/\sqrt{\lambda^2\omega} \quad (43)$$

para la separación del doblete inferior; acá la constante depende sólo de G . Por cierto que rel. (43) vale sólo en el límite de alta distorsión, $\omega \rightarrow 0$.

Hacemos notar la similitud entre este resultado y las conclusiones del Apéndice II, donde se muestra que $\Delta_0 \equiv [E_{B2,0} - E_{A2,0}]$ es proporcional al tran-lape entre dos funciones de onda "cuasiestacionarias", una localizada en el pozo izquierdo, y la otra en el derecho; obviamente estas funciones deben amortiguarse exponencialmente en el interior de la barrera, de un modo similar al indicado en rel. (42).

La rel. (43) da cuenta muy bien del rápido decrecimiento de Δ_0 al movernos hacia la izquierda de Fig. 9. Hacemos notar que en esta figura, donde se mantiene λ y G constantes, V_M se incrementa cuando ω decrece, como puede visualizarse fácilmente de la expresión asintótica (19). Este hecho incide en un más rápido estrechamiento del doblete.

A modo de contraste, en Fig. 12 se grafica Δ_0/ω versus ω , aunque allí se mantienen fijos D y G (en vez de λ y G); así, para dicha figura se tiene un sólo potencial adiabático, y por tanto un sólo valor de V_M . Usando rel. (43), sigue que $-\omega \cdot \log(\Delta_0) \sim Cte$ en el extremo izquierdo de Fig. 12. Para corroborar esta predicción, tal figura muestra también un gráfico de $-\omega \cdot \log(\Delta_0)$, observándose el comportamiento anunciado.

(ii) Otro aspecto digno de destacar, tanto en Fig. 9 como en Fig. 12, es el comportamiento de Δ_0 para el límite (sólo de interés académico) de altas

frecuencias.

Consideremos primero el caso de Fig. 9, donde un incremento de ω implica un decremento de D , y por tanto, el debilitamiento y posterior desaparición de la barrera central del potencial adiabático (ver p. ej. Fig. 1, donde, al decrecer D se traspassa de la región BW, a la región no distorsionada; también ver rel. (17), recordando que allí $E(y)$ decrece con $|y|$). Al continuar decreciendo D , el potencial adiabático va reduciéndose sólo a la contribución elástica, y por tanto los niveles excitados se relacionan con el estado base a través de la tradicional expresión para el espectro de fonones, $E_n - E_0 = n\omega$, n es índice de enumeración de niveles. Lo anterior implica que en el extremo derecho de Fig. 9 debe cumplirse $\Delta_0 = E_1 - E_0 = \omega$, situación que se puede corroborar por inspección.

Consideremos ahora el límite $\omega \rightarrow \infty$ en Fig. 12. Como ya se indicó, en tal figura el potencial adiabático se mantiene fijo. Pero al crecer ω , crece la energía del punto cero, $\omega/2$; ésto lleva a que el nivel fundamental sobrepase la barrera de potencial V_M , pudiendo el sistema moverse libremente entre el pozo izquierdo y el derecho, y por tanto desaparece la distorsión de Peierls. Al incrementarse aun más la frecuencia, crece igualmente la energía del punto cero, lo que hace que el sistema empiece a explorar regiones cada vez más distantes del origen. En este régimen en que $|y| \rightarrow \infty$, se hace válida rel. (19), concluyéndose que el término electrónico es despreciable, y por tanto se retoma el caso de Fig. 9. Es decir, para $\omega \rightarrow \infty$ se cumple $[E_1 - E_0]/\omega \sim 1$, como se puede constatar por inspección de Fig. 12.

(iii) El aspecto más interesante contenido en las figuras 9 y 12 proviene de comparar los cálculos exactos (o "cuánticos"), en línea punteada, y Born-Oppenheimer (B-O), en línea continua. En ambas figuras se tiene que Δ_0 es *menor para los cálculos cuánticos* en comparación a los resultados obtenidos en la aproximación de B-O (i.e. por integración numérica del problema de autovalores

asociado con el Hamiltoniano (22)).

Observamos que para ω pequeño las curvas cuántica y B-O son casi coincidentes; lo último no sorprende, porque justamente éste es el límite donde los tiempos de vibración de la red son mucho mayores que los tiempos característicos electrónicos, apareciendo la red como "congelada" para los electrones, y validándose así la aproximación de B-O. Por otra parte, cuando ω es grande el valor cuántico de Δ_0 resulta manifiestamente inferior al cálculo B-O, digamos, $\Delta_{0,Q} < \Delta_{0,B-O}$. Sorprende, sin embargo, que se necesiten frecuencias tan altas (mayores que los valores esperados en sistemas reales) para que se separen de un modo manifiesto ambas magnitudes.

Consideremos un ω suficientemente grande como para pasar al régimen no distorsionado (ya sea porque desapareció la barrera central, Fig. 9, o porque la energía del punto cero rebalsó la barrera V_M , Fig. 12); en tales circunstancias se puede identificar $\Delta_{0,B-O}$ con la "frecuencia efectiva" ω_{B-O} asociada al potencial adiabático, la cual es necesariamente menor que la frecuencia "desnuda" ω (ver rel. (17) y recordar que $E(y)$ decrece con $|y|$, disminuyendo así la curvatura de $V(y)$ en relación a la contribución elástica).

Respecto a la desigualdad $\Delta_{0,Q} < \Delta_{0,B-O}$, sólo daremos una explicación intuitiva. En el caso cuántico el acoplamiento e-ph es aprovechado por el sistema con óptima eficiencia, lo que llevaría a una "frecuencia efectiva" cuántica $\Delta_{0,Q}$ menor que la frecuencia respectiva asociada con la aproximación B-O, $\Delta_{B-O} = \omega_{B-O}$. En un próximo artículo, asociado con el contenido de esta tesis, se dará una explicación más formal de este fenómeno, la cual se basará en un análisis detallado de la aproximación de Born-Oppenheimer, y la forma como ella debe ser corregida.

1 Resumen y Conclusiones

Se ha estudiado el problema de Peierls-Hubbard en un anillo de seis sitios y tres electrones sin spin (banda semillena); se ha retenido la repulsión electrón-electrón a primeros vecinos G , y el fonón "longitudinal" (intersitio) de momento $2k_F = \pi$. El presente estudio se ha limitado al caso de temperatura nula, de modo que, se ha estudiado principalmente el estado fundamental del sistema, aunque se ha considerado brevemente la primera excitación fonónica.

Se ha resuelto el problema de un modo exacto (considerando las variables fonónicas como operadores cuánticos), y a modo de contraste, se ha usado la aproximación de Born-Oppenheimer.

Las principales consecuencias extraídas de este trabajo son:

(a) La imagen de una distorsión de Peierls estática sólo es válida en el límite de frecuencia fonónica nula. Para $\omega \neq 0$, las dos posibles distorsiones tipo "onda de enlace" (en nuestro caso ellas son [1-2 3-4 5-6] y [2-3 4-5 6-1]) adquieren una vida media τ , pasándose de una a la otra en dicho período. El valor de τ es proporcional al inverso de la separación entre los niveles cuánticos agrupados en dobletes. Asimismo, se hace ver que τ depende exponencialmente de algunos parámetros característicos del sistema, como la altura de la barrera adiabática V_M , el inverso de la frecuencia (ver texto para mayor precisión), etc...

(b) En el límite adiabático ($\omega \rightarrow 0$), el sistema posee una *separación nítida* entre las fases "no distorsionada" y "onda de enlace". Esto se puede representar en un diagrama de fases en el plano $[G, D]$, con $D = 2\lambda^2/\omega$; la curva $D_c(G)$ separa el plano en estas dos fases (ver fig. 1). Para $D < 0.16t$ no existe distorsión, independientemente del valor de G . Lo último está en contradicción con lo observado el sistema infinito [28], siendo por tanto un indicio de efecto de tamaño finito.

Si $D < D_c(G)$ el sistema no está distorsionado. Al incrementarse D por

encima de este valor crítico, ocurre una *transición de fase de segundo orden*, apareciendo una "onda de enlace"; la amplitud de distorsión aumenta continuamente desde cero a medida que nos introducimos en la región BW. Esta transición de segundo orden contrasta con la transición *discontinua* entre las fases con y sin distorsión obtenida al considerar una interacción electrón-fonón intramolecular [55,56].

(c) La curva $D_c(G)$ es ligeramente decreciente respecto a G para $G \leq 2t$, tornándose creciente a partir de este valor. Esto corrobora la conocida afirmación [27,38,53]: "Al incrementar desde cero la interacción Coulombiana e-e, inicialmente se favorece la formación de una onda de enlace; pero un ulterior incremento de la repulsión e-e tiende a eliminar la distorsión de la red." En el límite $G \rightarrow \infty$, se cumple $D_c(G) \sim \frac{1}{2}G$, en concordancia con ref. [29].

(d) Al considerar una frecuencia fonónica no nula, $\omega \neq 0$, el concepto mismo de *fase distorsionada* se torna difuso. Sin embargo, se puede hablar con cierta propiedad de la existencia de una *onda de enlace* si el tiempo de túnel τ es mucho mayor que el período de vibración $\tau_{Vibr} = 2\pi/\omega$ y el tiempo de transferencia electrónico. De hecho, bajo tales condiciones, la mayoría de las "sondas" experimentales (neutrones, rayos X,...) verán la red congelada.

Consecuente con lo anterior, la frontera entre las fases BW y no distorsionada se difumina para ω finito, aunque en términos generales se puede decir que la fase BW pierde terreno en comparación al caso de frecuencia fonónica nula. Las nuevas fronteras podrían demarcarse como la curva donde se iguala la altura de la barrera adiabática con la energía fonónica del punto cero, $V_M = \omega/2$. De hecho, usando tal criterio para el caso particular ($\omega = 0.2t$, $G = 2t$), se concluye $D_c = 0.34$ y $\tau/\tau_{Vibr} = 10000$; obviamente esta frecuencia de intercambio es (desde un punto de vista microscópico) despreciable, corroborando el criterio elegido.

Por cierto que en todo esto hay una inevitable ambigüedad, pudiéndose adop-

tar otros criterios (acaso menos exigentes) respecto a la existencia de una BW.

(e) Existe un suavizamiento de la frecuencia efectiva de vibración de la red asociado con la interacción electrón-fonón, como se puede corroborar de figs. 9 y 12. Tal suavizamiento es particularmente notable en la vecindad del régimen distorsionado, donde se confunde la frecuencia de excitación fonónica con el ancho del doblete asociado al estado base, doblete que se abre al levantarse por encima de la barrera del potencial adiabático. A modo de ejemplo, en el caso $D = 0.11$, $G = 0$, $\omega = 0.6$ (no distorsionado) se tiene una frecuencia efectiva fonónica $\omega_{ef} = 0.64\omega$. Al considerar menores valores de D , o bien el límite $G \gg 2t$, la frecuencia fonónica "efectiva" tiende a igualarse con la frecuencia desnuda ω .

(f) Como se desprende de Fig. 6, para $G > 2t$ el sistema muestra un cierto grado de ordenamiento de cargas (CW) de período 2, teniéndose alternadamente, un sitio ocupado y otro desocupado; esto es un resultado natural, ya que tal disposición permite eliminar la interacción electrón-electrón G . De hecho, para $G \rightarrow \infty$ se cumple $Pr(CW) \rightarrow 1$.

La CW coexiste en cierto rango de parámetros con la BW, en concordancia con los resultados consignados en la literatura [26,28,29,48]. Destacamos que, debido a razones cinemáticas (hueco de correlación de Pauli), siempre existe cierto grado de correlación tipo CW, aun para ausencia de repulsión electrón-electrón. En este último caso se tiene $Pr(CW) = 0.25$.

(g) los resultados exactos coinciden notablemente con los cálculos hechos en la aproximación de Born-Oppenheimer (i.e. al resolver primero el problema de una distorsión congelada, para luego reinsertar los grados de libertad vibracionales como operadores cuánticos). A modo de ejemplo, para $G = 2$, $D = 0.34$, $\omega = 0.25$ ambos cálculos discrepan en menos de un 0.2%; el error no se incrementa al considerar niveles más excitados (salvo cuando ellos se empiezan a acercar a la energía de los niveles provenientes de otro potencial

adiabático, asociado con excitaciones electrónicas).

En términos generales, la concordancia entre los cálculos cuánticos y Born-Oppenheimer se mantiene para frecuencias fonónicas bajas o moderadas, pero se pierde para altas frecuencias fonónicas; este resultado, obvio *a-priori*, se cuantifica a través de Figs. 9 y 12.

(h) Finalmente, destacamos que, al comparar los resultados cuánticos y adiabáticos, se verifica el cumplimiento de dos desigualdades. La primera de ellas corresponde al teorema de Brattsev [62]

$$\{E_0\}_{BO} < \{E_0\}_Q$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental, y los sub-índices BO y Q representan los cálculos Born-Oppenheimer y cuánticos, respectivamente. La segunda desigualdad apunta en un sentido distinto a la primera,

$$\{E_1 - E_0\}_{BO} > \{E_1 - E_0\}_Q$$

donde acá E_1 es el primer nivel excitado.⁸

Esta desigualdad es curiosa, pues parecería plausible que la aproximación de Born-Oppenheimer, de índole semiclásica, debería incrementar el tiempo de túnel en relación al cálculo exacto, de índole netamente cuántico. Una explicación para ella se aportará en una próxima publicación; de momento, adelantemos que su origen está en la "interacción" entre los niveles de energía provenientes del primer y segundo potencial adiabático, $V_0(y)$ y $V_1(y)$ respectivamente (ver comentario en relación a la ecuación (18)).

⁸ E_1 está asociado a la RI B_2 , en contraste con el estado fundamental asociado a la RI A_2 ; ver apéndice II. Esto permite identificar la energía de excitación $E_1 - E_0$ como de naturaleza fonónica, pues el operador de creación fonónico pertenece a la RI B_1 , ver Apéndice III.

8 Apéndice I

Este apéndice tiene por objetivo justificar la introducción, hecha en el texto, del promedio

$$\mathcal{K} = \frac{\langle \Psi | x^4 | \Psi \rangle}{|\langle \Psi | x^2 | \Psi \rangle|^2}$$

y develar lo que pudo aparecer como una misteriosa interpretación de su magnitud. Debemos enfatizar que los comentarios referidos a \mathcal{K} se restringen a un contexto estrictamente adiabático. Si nuestro sistema no está deformado los iones se mueven en un potencial adiabático tipo oscilador armónico. En este caso \mathcal{K} se puede calcular exactamente, resultando

$$\mathcal{K} = \frac{(6n^2 + 6n + 3)}{(2n + 1)^2}$$

al promediar con el estado $|n\rangle = \frac{(bt)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle_{Ph}$ asociado a n excitaciones fonónicas presentes.

Dado que estamos evaluando promedios en el estado fundamental ($n = 0$) diremos que para el caso sin distorsión $\mathcal{K} = 3$. La otra situación de interés es cuando el sistema sí está deformado. En este caso el potencial adiabático, que determina el movimiento iónico, debe tener dos mínimos (uno por cada fase de la distorsión). Sabemos entonces que la densidad de probabilidad $\rho(x) = |\Psi(x)|^2$ tendrá dos máximos centrados en los mínimos del potencial adiabático. Esta densidad de probabilidad se escribe como

$$\rho(x) = \frac{1}{2} [\rho_0(x - x_0) + \rho_0(x + x_0)]$$

donde $\pm x_0$ son las posiciones de los mínimos y $\rho_0(x)$ es la densidad de probabilidad en torno a uno de estos mínimos. $\rho(x)$ es una distribución normalizada y centrada en el origen.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0(x) dx = 1 \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \rho_0(x) x dx = 0$$

Un cálculo directo nos conduce a

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \rho(x) dx = x_0^2 + \Delta^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \rho(x) dx = x_0^4 + 6x_0^2 \Delta^2 + \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \rho_0(x) dx$$

donde

$$\Delta^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \rho_0(x) dx$$

En el límite de dos mínimos nitidamente diferenciados, $\frac{\Delta}{x_0} \ll 1$, se cumple

$$\mathcal{K} = \frac{x_0^4 + 6\Delta^2 x_0^2 + \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \rho_0(x) dx}{x_0^4 + 2\Delta^2 x_0^2 + \Delta^4} \rightarrow 1$$

En la última expresión se ha usado que

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \rho_0(x) dx \approx \mathcal{O}(\Delta^4) \ll x_0^4$$

9 Apéndice II

Consideremos dos configuraciones tipo BW, digamos $|BW\rangle_I$ y $|BW\rangle_{II}$ (ver rel. (30)), o equivalentemente, $[1-2 \ 3-4 \ 5-6]$ y $[2-3 \ 4-5 \ 6-1]$ respectivamente. En este apéndice queremos estimar el tiempo de túnel entre ambas configuraciones; más precisamente, suponiendo que en el tiempo $t = 0$ el sistema está en el estado $|BW\rangle_I$, nos preguntamos en que instante de tiempo el sistema habrá pasado al estado $|BW\rangle_{II}$.

Para hacer la estimación del tiempo de túnel, usaremos la infraestructura conceptual de la aproximación adiabática. Según ella, el Hamiltoniano del sistema es

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \Omega(x) \quad (44)$$

donde M es la masa asociada al modo vibracional "longitudinal" con $q = \pi$, y $\Omega(x)$ es el potencial adiabático.

Antes de empezar nuestro análisis, recordemos el significado de la variable fonónica x que aparece en el potencial adiabático. Llamemos u_j a la posición de la molécula j dentro del anillo; sea q un vector de onda fonónico, entonces definimos la coordenada fonónica asociada x_q como $x_q = \sum_j \exp(iq \cdot (j-1))u_j/\sqrt{N}$. Así, para $q = \pi$ tenemos

$$x_{q=\pi} \equiv x = \frac{1}{\sqrt{6}} [u_1 - u_2 + u_3 - u_4 + u_5 - u_6] \quad (45)$$

Cuando el único modo de vibración excitado es $q = \pi$, se cumple $u_j = -(-1)^j x$. Pensemos ahora semiclásicamente, y supongamos que el modo $q = \pi$ se encuentra *congelado*, tomando la variable x un valor constante. En particular, si $x > 0$, se tiene $u_1 - u_2 > 0$, $u_3 - u_4 < 0$ etc..., lo cual corresponde a la BW [1-2 3-4 5-6]; ver Fig. 11. De un modo análogo, al considerar un fonón congelado con $x < 0$, se tiene la BW [2-3 4-5 6-1]. Este análisis permite asociar los pozos derecho e izquierdo del potencial adiabático, ver Fig. 10, con los dos tipos de BW; ver Fig. 11.

Como nos interesa estudiar el caso en que el sistema presenta una importante distorsión tipo BW, entonces debemos considerar un potencial adiabático con dos mínimos bien definidos (ver Fig. 10), apareciendo entre medio de ellos una importante barrera.

Pensemos en un estado del sistema (no necesariamente autoestado del Hamiltoniano) cuyo valor medio de energía está bastante por debajo de la cumbre de la barrera; si el valor medio de la variable de posición se encuentra a la derecha de la barrera, $\langle x \rangle > 0$, entonces el sistema estará en la configuración tipo BW [1-2 3-4 5-6], y permanecerá en ella un largo tiempo. El efecto del pozo a la izquierda de la barrera alterará muy poco la dinámica de este estado, al menos para tiempos pequeños.

Construyamos estados de este tipo, de carácter "pseudoequilibrio"; para ello reemplazamos el *lado izquierdo* del potencial adiabático, $\Omega(x < 0)$, por el valor

constante $\Omega(0)$.⁹ Esto equivale a reemplazar el potencial adiabático $\Omega(x)$ por

$$\Omega_R(x) = \Omega(x) + \Theta(-x)(\Omega(0) - \Omega(x)), \quad (46)$$

donde $\Theta(x)$ es la función "escalón".

Mediante esta modificación hemos eliminado el pozo izquierdo del potencial adiabático $\Omega(x)$, impidiendo así el "efecto túnel", de modo que un autoestado de energía atrapado en el pozo derecho (i.e. con energía bastante por debajo de la "cumbre" de la barrera, $\Omega(0)$) permanecerá eternamente al lado derecho del potencial; esto es, $\langle x \rangle > 0$.

Llamemos

$$H_R = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \Omega_R(x) \quad (47)$$

al Hamiltoniano modificado. Consideremos el espectro de autofunciones y autoenergías de \tilde{H} , pero seleccionemos de entre ellos sólo los estados que se encuentren atrapados en el pozo derecho del potencial original (i.e. con autoenergías bastante inferiores a $\Omega(0)$ y $\langle x \rangle > 0$). Llamemos $\Psi_{R,\nu}$ a estos estados, y $E_{R,\nu}$ a las autoenergías asociadas; acá ν es índice de enumeración.

De acuerdo a la discusión inicial, y al hecho que los estados $\Psi_{R,\nu}$ están centrados en el pozo derecho del potencial adiabático, se concluye que los $\Psi_{R,\nu}$ corresponden a la BW [1-2 3-4 5-6]; el índice ν básicamente se refiere al estado de excitación vibracional dentro del pozo derecho.

Por otro lado, usando la expresión

$$\tilde{H} - H_R = \Omega(x) - \Omega_R(x) = \Theta(-x)(\Omega(x) - \Omega(0)), \quad (48)$$

se concluye que un estado $\Psi_{R,\nu}$ apenas se ve afectado por el potencial perturbativo (48) en una vecindad del máximo de la barrera; de hecho, $(\partial\Omega/\partial x) = 0$

⁹Esta particular forma de modificar $\Omega(x)$ no es un elemento esencial del presente análisis; se podría usar otro potencial modificado Ω_R , siempre que mantenga estos dos rasgos esenciales: i) Debe desaparecer el pozo izquierdo ($d\Omega_R/dX \leq 0$ si $x < 0$). ii) El potencial modificado debe cumplir ($d\Omega_R/dX = 0$ si $x = 0$). Vease análisis posterior.

en el punto $x = 0$, lo que aminora la diferencia $\Omega(x) - \Omega_R(x)$ en dicha región. Moviéndonos más profundamente en la región $x < 0$, vemos que allí la función $\Psi_{R,\nu}(x)$ decae exponencialmente a cero, por lo cual tampoco ve el potencial perturbativo. Dado que los estados $\Psi_{R,\nu}$ son muy poco afectados por la perturbación (48), ellos tienen un *carácter cuasiestacionario* ante el Hamiltoniano \tilde{H} ; así, estos estados son *un buen punto de partida* para construir los autoestados del Hamiltoniano original \tilde{H} .

No obstante, como el Hamiltoniano original es invariante ante una reflexión $x \rightarrow -x$, no basta con sólo considerar los estados básicamente ubicados en el "pozo derecho" de $\Omega(x)$, sino que también debemos construir estados centrados en el pozo izquierdo del potencial adiabático. Para tal efecto, procedemos de un modo análogo al usado anteriormente, reemplazando ahora $\Omega(x > 0)$ por el valor constante $\Omega(0)$. Los autoestados así obtenidos, $\Psi_{L,\nu}$, están básicamente situados en el pozo izquierdo del potencial $\Omega(x)$, y están asociados con la configuración BW tipo [2-3 4-5 6-1] .

Por razones de simetría, es obvio que los estados pseudoestacionarios $\Psi_{R,\nu}$ y $\Psi_{L,\nu}$ deben ser degenerados entre sí para igual valor de ν , $E_{R,\nu} = E_{L,\nu}$.

Al volver al Hamiltoniano original, \tilde{H} , correspondiente al potencial adiabático no alterado (i.e. simétrico respecto al origen, $\Omega(x) = \Omega(-x)$), los estados $\Psi_{R,\nu}$ y $\Psi_{L,\nu}$ dejan de ser estacionarios, aunque son "cuasiestacionarios", en el sentido que su evolución temporal es muy lenta. Partiendo de los estados "cuasiestacionarios" $\Psi_{R,\nu}$ (izquierdo) y $\Psi_{L,\mu}$ (derecho), trabajemos variacionalmente para obtener los estados genuinamente estacionarios de \tilde{H} . Notemos que

$$\langle \Psi_{R,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{R,\nu} \rangle = \langle \Psi_{L,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{L,\nu} \rangle \quad (49)$$

Por otro lado, usando que el traslape entre los estados $\Psi_{R,\mu}(x)$ y $\Psi_{L,\mu}(x)$ es despreciable, ya que los primeros son casi nulos para $x < 0$, y los segundos para

$x > 0$, sigue que

$$\langle \Psi_{L,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{R,\mu} \rangle = \approx 0 \quad (50)$$

Además, para dos estados distintos, $\mu \neq \nu$, a un mismo lado del pozo (p.ej. al lado derecho), se cumple $\langle \Psi_{R,\nu} | H_R | \Psi_{R,\mu} \rangle = 0$; lo último pues ambos son autoestados de H_R . De acá y de rel. (48) sigue

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{R,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{R,\mu} \rangle &= \langle \Psi_{R,\nu} | \tilde{H} - H_R | \Psi_{R,\mu} \rangle \\ &= \langle \Psi_{R,\nu} | \Theta(-x)(\Omega(x) - \Omega(0)) | \Psi_{R,\mu} \rangle \approx 0 \end{aligned} \quad (51)$$

la última expresión se justifica al notar que los estados "derechos" $\Psi_{R,\nu}(x)$ son prácticamente nulos para $x < 0$. Por cierto, existe una relación similar para estados al lado izquierdo del pozo.

Dado que los elementos de matriz fuera de la diagonal son muy pequeños, ver rels. (50) y (51), en general existe muy poca mezcla entre los distintos estados considerados en nuestro "ansatz" variacional, $\{\Psi_{R,\nu}, \Psi_{L,\mu}\}$. La única excepción corresponde al caso en que dos estados tienen elementos de matriz diagonales degenerados. Esta situación se presenta para los estados $\Psi_{R,\nu}$ y $\Psi_{L,\nu}$ de igual índice, ver rel. (49).

Limitémonos pues a una superposición entre estos dos estados, $\Psi = \alpha \Psi_{R,\nu} + \beta \Psi_{L,\nu}$. Es bien sabido que el proceso variacional sobre los coeficientes α y β equivale a diagonalizar una matriz 2×2 , cuyos elementos de matriz aparecen en las rels. (49) y (50). Usando la rel. (48), y el hecho que $H_R \Psi_{R,\nu} = E_{R,\nu} \Psi_{R,\nu}$, obtenemos los elementos de matriz

$$\langle \Psi_{R,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{R,\nu} \rangle = E_{R,\nu} + \int_{-\infty}^0 dx (\Omega(x) - \Omega(0)) |\Psi_{R,\nu}(x)|^2 \equiv E_{R,\nu} + \Gamma_\nu \quad (52)$$

y, al definir $S_\nu = \langle \Psi_{R,\nu} | \Psi_{L,\nu} \rangle$

$$\langle \Psi_{L,\nu} | \tilde{H} | \Psi_{R,\nu} \rangle = S_\nu E_{R,\nu} + \int_{-\infty}^0 dx (\Omega(x) - \Omega(0)) \Psi_{L,\nu}^*(x) \Psi_{R,\nu}(x) \equiv S E_{R,\nu} + \Lambda_\nu \quad (53)$$

Destacamos que S_ν , Γ_ν y Λ_ν se tornan despreciables a medida que se incrementa la barrera central del potencial adiabático; en efecto, en tal caso la función

“derecha” $\Psi_{R,\nu}(x)$ es prácticamente nula para $x < 0$, y lo mismo ocurre con $\Psi_{L,\nu}(x)$ para $x > 0$.

La ecuación matricial antes aludida, que proviene del proceso de minimización de $\langle \tilde{H} \rangle$ respecto a los coeficientes α y β , viene dada por

$$\begin{pmatrix} \Gamma_\nu & \Lambda_\nu \\ \Lambda_\nu & \Gamma_\nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = [E - E_{R,\nu}] \begin{pmatrix} 1 & su \\ S_\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (54)$$

Esto lleva a los autovalores

$$E_{\xi,\nu} = E_{R,\nu} + \Gamma_\nu \pm |\Lambda_\nu - \pm \Gamma_\nu S_\nu|, \quad \text{con} \quad \xi = \pm 1 \quad (55)$$

con autovectores asociados

$$\Psi_{\xi,\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{R,\nu} + \xi \Psi_{L,\nu}] \quad (56)$$

acá se han descartado términos de orden S_ν^2 , dado que suponemos despreciable el traslape entre los estados “izquierdos”, $\Psi_{L,\nu}$ y “derechos”, $\Psi_{R,\nu}$. Usaremos la nomenclatura $E_{A2,\nu}$ y $E_{B2,\nu}$ para representar los autovalores asociados a $\xi = -1$ y $\xi = +1$ respectivamente, y una nomenclatura similar para las autofunciones. De hecho, al inspeccionar las rels. (32), (35) y (36), y comparar con rel. (56), se constata la plena equivalencia entre ellas, al menos en lo que concierne a la parte electrónica. De este modo, los rótulos $A2$ y $B2$ describen las RIs del grupo de simetría C_{6v} a las que pertenecen las autofunciones de rel. (56). En el Apéndice III se entrega un análisis más detallado sobre las RIs asociadas con las autofunciones de rel. (56).

Como se desprende de la relación (55), la separación $\Delta_\nu = E_{B2,\nu} - E_{A2,\nu}$ es muy pequeña cuando los dos mínimos del potencial adiabático están separados por una gran barrera central, ver Fig. 10 (de hecho, tal separación es proporcional al traslape entre las funciones “izquierda” y “derecha”). Esto da origen a los estrechos “dobletes de energía que aparecen indicados en tal figura. Recalcamos que el presente análisis está supeditado a la condición $E_{R,\nu} = E_{L,\nu} \ll \Omega(0)$, i.e. al caso de energías substancialmente por debajo de la cumbre de la barrera central.

Supongamos ahora que en el instante $t = 0$ el estado inicial del sistema corresponde a una BW [1-2 3-4 5-6], i.e. se trata de un "estado derecho" $\Psi(t = 0) = \Psi_{R,\nu}$; esto es (al usar la rel. (56)),

$$\Psi(t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{B2,\nu} + \Psi_{A2,\nu}] \quad (57)$$

La evolución temporal, $\Psi(t)$, se obtiene al introducir un factor de fase $\exp[-it E_{\xi,\nu}]$, con $\xi = B2, A2$ en los correspondientes autoestados de \tilde{H} que aparecen en el lado derecho de rel. (57). Este procedimiento, conocido de los cursos de Mecánica Cuántica elemental, lleva a

$$\Psi(t) = \frac{\exp[-it E_{B2,\nu}]}{\sqrt{2}} [\Psi_{B2,\nu} + \exp[it \Delta_\nu] \Psi_{A2,\nu}] \quad (58)$$

Al llegar a $t = \pi/\Delta_\nu \equiv \tau_\nu$, se tiene

$$\Psi(t = \tau_\nu) = \frac{\exp[-i\tau_\nu E_{B2,\nu}]}{\sqrt{2}} [\Psi_{B2,\nu} - \Psi_{A2,\nu}] \equiv \exp(i\gamma) \Psi_{L,\nu} \quad (59)$$

Acá nuevamente se ha hecho uso de rel. (56); siendo irrelevante el factor de fase $\exp(i\gamma)$, concluimos que un estado inicialmente en el lado derecho del pozo, digamos $\Psi_{R,\nu}$, se *traspasa al lado izquierdo* después de un tiempo $\tau_\nu = \pi/\Delta_\nu$. Tal tiempo es inversamente proporcional al grado de traslape entre los estados "derechos" e "izquierdos", de modo que se torna exponencialmente grande cuando la barrera intermedia del potencial adiabático se torna cuasi-impenetrable; digamos, cuando $\Omega(0) - \Omega_{Min} \gg \omega$.

En resumen, el tiempo de túnel entre las configuraciones tipo BW [1-2 3-4 5-6] y [2-3 4-5 6-1] viene dado por

$$\tau_\nu = \pi \Delta_\nu = \frac{\pi}{E_{B2,\nu} - E_{A2,\nu}} .$$

10 Apéndice III

A continuación analizaremos el efecto de las operaciones de $C_{6,\nu}$ sobre la variable de posición fonónica, rel. (45), para luego inferir la RI asociada con las autofunciones

de rel. (56).

Empecemos analizando el efecto de la rotación C_6 , la cual permuta cíclicamente $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$. De acuerdo a rel. (45), tal permutación lleva a un cambio de signo en x . De este modo, C_6 cambia el signo de x , resultando equivalente a una reflexión especular respecto al punto $x = 0$ del potencial adiabático.

Por otro lado, al actuar C_6 sobre la parte electrónica del sistema, ella intercambia las BW [1-2 3-4 5-6] y [2-3 4-5 6-1], asociadas, respectivamente, con los pozos izquierdo y derecho del potencial adiabático.

De estos dos últimos párrafos sigue que C_6 intercambia los estados "izquierdos", $\Psi_{L,\nu}$, y "derechos", $\Psi_{R,\nu}$. Lo anterior asegura que, al actuar la rotación C_6 sobre los estados de rel. (56), se cumple $C_6 = \xi = \pm 1$.

Consideremos ahora una reflexión especular, p.ej. el plano σ_d , cuya acción es intercambiar $1 \leftrightarrow 5$, y además invertir las posiciones moleculares, $u_j \rightarrow -u_j$; así pues, al aplicar σ_d sobre rel. (45) se infiere que tal operación cambia el signo de la coordenada fonónica x .

Estudiando ahora la acción de la operación σ_d sobre la parte electrónica, se verifica que ella intercambia las dos posibles BW, alterando además el signo [1-2 3-4 5-6] \leftrightarrow - [2-3 4-5 6-1].

Considerando el efecto recién descrito de las operaciones C_6 y σ_d sobre los estados (56), concluimos que ellos pertenecen a la RI A_2 para $\xi = +1$, y a la RI B_2 para $\xi = -1$.

Referencias

- [1] *"Highly Conducting One-Dimensional Solids"*, edited by J.T. Devreese, R.P. Evrard, and V.E. van Doren (Plenum Press, New York, 1979)
- [2] *"Physics in One Dimension"*, Springer Series in SOLID-STATE SCIENCES 23 edited by J. Bernasconi and T. Schneider (Springer-Verlag, Berlin 1981)
- [3] J. Hubbard; *Proc. Roy. Soc. A* 276, 238 (1963); *Proc. Roy. Soc. A* 281, 401 (1964).
- [4] L. Lieb and F.Y. Wu *Phys. Rev. Letts* 20, 1445 (1968)
- [5] H. Shiba *Phys. Rev. B* 6, 930 (1972)
- [6] J. Hubbard; *Phys. Rev B* 17, 494 (1978)
- [7] M.J. Rice and E.J. Mele *Phys. Rev. B* 25, 1339 (1982)
- [8] G.D. Mahan *"Many-Particle Physics"* (Plenum Press, New York, 1981), p.49
- [9] E. Gagliano, E. Dagotto, A. Moreo and F. Alcarraz. *Phys. Rev. B* 34, 1677 (1986)
- [10] Y.R. Wang; *Phys. Rev B* 43, 3786 (1991)
- [11] H. Bethe *Z. Phys.* 71, 205 (1931);
M. Gaudin *"La Fonction d'Onde du Bethe"*, (Masson, Paris, 1983)
- [12] R. Orbach *Phys. Rev.* 112, 309 (1958);
D.C. Mattis, *"The Theory of Magnetism: I"*, p.180 (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [13] S. Tang and J.Hirsch *Phys. Rev. B* 37, 9546 (1988).

- [14] M. Lagos, M. Kiwi, E.R. Gagliano and G.G. Cabrera; *Solid State Commun.* **67**, 225 (1988).
- [15] D. Gottlieb and V. Diaz. *Phys. Rev. B* **44**, 2803 (1991)
- [16] D. Gottlieb and M. Lagos *Solid State Communications* **79**, 551–555 (1991).
- [17] G. Spronken, R. Jullien and M. Avignon. *Phys. Rev. B* **24**, 5356 (1981)
- [18] Tao Pang; *Phys. Rev B* **43**, 3362 (1991)
- [19] G. Gómez-Santos; *Phys. Rev B* **41**, 6788 (1990)
- [20] P.A. Lee, T. Rice and P.W. Anderson; *Phys. Rev. Letts.* **31**, 462 (1973)
- [21] M. Degani, O. Hipólito and G. Farias; *Solid State Commun.* **67**, 915 (1988).
- [22] Y.Chen, D.K.K. Lee and M.U. Luchini *Phys. Rev B* **38**, 8497 (1988)
- [23] S. Engelsberg and B.B. Varga *Phys. Rev* **136**, A 1582 (1964).
- [24] R.E. Peierls; *Quantum Theory of Solids*, p. 108, Oxford University Press, Oxford (1953).
- [25] W-P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980)
- [26] S. Kivelson; *Phys.Rev. B* **28**, 2653 (1983).
- [27] S. Kivelson and D.E. Heim *Phys. Rev B* **26**, 4278(1982)
- [28] E. Gagliano, C. Proetto and C. Balseiro *Phys. Rev B* **36**, 2257 (1987)
- [29] J. Rössler and D. Gottlieb; "Competition between Charge and Bond Waves in Interacting Electron Systems". *Journal of Physics, Condensed Matter* **2**, 3723–3735 (1990).

- [30] Z.G.Soos and G.W. Hayden; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 421 (1988) ;
además *Phys. Rev. B* **40**, 3081 (1989).
- [31] Jun-Ichi Takimoto and Y. Toyozawa. *Jour. Phys. Soc. Japan* **52**, 4331 (1983).
- [32] D. Gottlieb and M.Lagos; "Magnetically Driven Lattice Instabilities". *Physical Rev. B* **39**, 2960–2963 (1989).
- [33] J.E. Hirsch and D.J. Scalapino *Phys. Rev. B* **29**, 5554 (1984) y *Phys. Rev. B* **27**, 7169 (1983)
- [34] J.E. Hirsch, R. Sugar, D.J. Scalapino and R. Blackenbecker *Phys. Rev. B* **26**, 5033 (1982).
- [35] J. Hirsch; *Phys. Rev. B* **28**, 4059 (1983)
- [36] X.Y. Zhang, E.Abrahams and G. Kotliar *Phys. Rev. Letts* **66**, 1236 (1991)
- [37] J. Hirsch and E. Fradklyn; *Phys. Rev. Letts.* **49** , 402 (1982)
- [38] J. Hirsch; *Phys. Rev. Lett.* **51**, 296 (1983)
- [39] J. Hirsch and M. Grabowski; *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1713 (1984)
- [40] J.E. Hirsch *Phys. Rev. B* **35**, 1851 (1987)
- [41] H.Q. Lin and J.E. Hirsch *Phys. Rev. B* **35**, 3359 (1987)
- [42] D.Gottlieb, M.Lagos, K. Hallberg and C. Balseiro; *Phys.Rev. B* **43**, pp. 13668–13671 (1991)
- [43] J. Rössler, B. Fernandez and M. Kiwi;" Exact Ground State of a Four Atom Generalized Hubbard Model" *Phys. Rev B* **24** 5299 (1981)
- [44] V.J. Emery and C. Noguera. *Phys. Rev. Letts* **60**, 631 (1988).
- [45] J. Callaway, D.P. Chen and R. Tang *Phys. Rev B* **35**, 3705 (1987)

- [46] A. Mistriotis, H. Büttner and W. Pesch. *Jour. Phys. C* (Solid State Phys.), p. L 1021, (1988)
- [47] Carlos Henríquez A. "*Estudio Teórico de Conductores Unidimensionales para Sistemas Finitos*", Tesis de Grado, Magister en Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1989); ver también [48].
- [48] "*Competition Between Spin, Charge and Bond Waves in a Peierls-Hubbard Model*"; P. Venegas, C. Henríquez and J. Rössler; submitted to *Journal of Physics, Condensed Matter* (1992).
- [49] H. Puff; *Physica Status Sol. (b)* 107, 543 (1981)
- [50] R. Bozio, M. Meneghetti and C. Pencile; *Phys. Rev. B* 36, 7795 (1987) Ver también
R. Bozio "*Organic Superconductors: Spectroscopic outlook*"; Adriatico Conference on "OPEN PROBLEMS IN STRONGLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS"; SMR.565-14 (9-12 July 1991)
- [51] D. Gottlieb and F. Melo; "Peierls Transition in Helical Structures." *Il Nuovo Cimento. 10 D*, 1427-1437 (1988).
- [52] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*"; thirist edition, Wiley, New York, (1967)
- [53] S. Mazumdar y D.K. Campbell *Phys. Rev. Letts.* 55, 2067 (1985).
- [54] S.N. Dixit y S. Mazumdar *Phys. Rev B* 29, 1824 (1984)
- [55] W. Schmidt and M. Schreiber, *Z. Phys.* B62, 423 (1986).
- [56] L. Falicov and C. Proetto *Phys. Rev B* 39, 7545 (1989)

- [57] M. Tinkham. "*Group Theory and Quantum Mechanics*" Mc Graw-Hill, New York (1964)
- [58] J. M. Ziman. "*Principles of the Theory of Solids*" Cambridge University Press (1972)
- [59] S. Kivelson, W-P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1899 (1987)
- [60] D. Baeriswyl, P. Horsch and K. Maki *Phys. Rev. Lett.* **60**, 70 (1988).
- [61] M. Rivas, J. Rössler and M. Kiwi. *Phys. Rev. B* **43**, 3593 (1991)
- [62] S. T. Epstein. *J. Chem. Phys.* **44** , 836 (1966); ver también V.S. Brattsev; *Soviet Phys. Doklady* **10**; 44 (1965).

Lectura de Figuras

Figura 1— Diagrama de fases en el plano $[G, D]$; las regiones inferior y superior corresponden a la fases no distorsionada y “onda de enlace” respectivamente. Esta última fase va adquiriendo paulatinamente el carácter de una “onda de carga” a medida que se incrementa G (ver más adelante, p.ej. fig. 6 y comentarios asociados).

Figura 2— El parámetro K versus la frecuencia fonónica ω para $\lambda = 0.3$ y $G = 0$. La región izquierda, donde $K \approx 1$, corresponde al régimen dimerizado. A su vez, la región de alta frecuencia, donde $K \approx 3$, está asociada con una red no distorsionada.

Figura 3— Comportamiento de K respecto a ω en la aproximación adiabática (caso en que la masa iónica tiende a infinito). Como en tal límite desaparece el efecto túnel, existe una transición brusca entre los regímenes con y sin distorsión ($\omega < \omega_{cr}$ y $\omega > \omega_{cr}$ respectivamente).

Figura 4— Gráfico de K versus el acoplamiento electrón-fonón λ . La frecuencia está fija en un valor relativamente alto, $\omega = 0.7$, mientras que la repulsión electrón-electrón es nula, $G = 0$. Para valores pequeños de λ la red no está distorsionada, apareciendo distorsión para $\lambda \sim 0.35$.

Figura 5— Comportamiento de K respecto al parámetro de acoplamiento electrón-fonón λ en la aproximación adiabática. Al igual que en figura 3, se tiene una transición brusca entre los regímenes con distorsión ($\lambda > \lambda_{cr}$) y sin ella ($\lambda < \lambda_{cr}$).

Figura 6— Las probabilidades de existencia de una onda de carga $Pr(CW)$ y enlace $Pr(BW)$ versus la repulsión Coulombiana a primeros vecinos G . El parámetro de acoplamiento electrón-fonón está fijo en $\lambda = 0.45$, mientras que la frecuencia de vibración vale $\omega = 1.2$. Nótese que $Pr(BW)$ muestra un ligero máximo para $G \approx 2t$. Por otro lado $Pr(CW)$ se incrementa monotónicamente con G . Asimismo, existe un margen de valores de G donde se cumple simultáneamente $Pr(CW) \sim 1$ y $Pr(BW) \sim 1$, coexistiendo ondas de carga y enlace.

Figura 7— La frecuencia efectiva ω_{ef} versus el parámetro de acoplamiento e-ph λ . Se mantienen fijos $G = 0$ y $\omega = 0.7$. Nótese que ω_{ef} tiende a cero cuando el acoplamiento e-ph sobrepasa cierto valor límite; este hecho se puede interpretar como un anulamiento de la fuerza restauradora al establecerse el régimen dimerizado. En una situación normal dicha fuerza es responsable de llevar los iones a las posiciones ideales de una red no deformada.

Figura 8— Energía del estado fundamental versus ω para $G = 0$ y $\lambda = 0.18$. La línea continua representa el cálculo cuántico, y los puntos corresponden a la aproximación de Born-Oppenheimer. Notar que los resultados exactos son siempre mayores que el cálculo aproximado, en concordancia con el teorema de Brattsev. Para frecuencias bajas y moderadas ambas modalidades de cálculo dan resultados prácticamente coincidentes.

Figura 9— Diferencia de energías entre el primer estado excitado y el fundamental, $E_1 - E_0$, versus ω para $G = 0$ y $\lambda = 0.18$. Nuevamente la línea continua representa el cálculo cuántico y los puntos corresponden a la aproximación de Born-Oppenheimer. En este caso, donde se considera una *diferencia de energías* (en contraste con figura 8, donde se considera la posición *absoluta* del nivel base), los cálculos Born-Oppenheimer llevan a valores mayores que los resultados exactos.

Figura 10- El potencial adiabático $V(y)$ para $D = 2$, $G = 2$ (fase dimerizada). Asimismo allí se dibujan los 14 primeros niveles de energía en el caso de una frecuencia fonónica moderadamente baja, $\omega = 0.25$. Se aplican ampliificaciones $\times 250$ y $\times 15$ con el objeto de resolver en niveles individuales los dos dobletes inferiores.

Figura 11- Dibujo esquemático del potencial adiabático en la fase distorsionada, indicándose la onda de distorsión asociada con cada mínimo; vale decir, el mínimo izquierdo corresponde a la dimerización [1-2 3-4 5-6], mientras que el mínimo derecho corresponde a [2-3 4-5 6-1].

Figura 12- Separación del doblete inferior, $\Delta_0 \equiv E_1 - E_0$, versus ω para $G = 2$ y $D = 0.34$. Ahora la línea continua representa el cálculo Born-Oppenheimer, y los resultados cuánticos aparecen en línea punteada. Para efectos de ampliificación en la región de baja frecuencia, donde el doblete es más estrecho, se grafica también $-\omega \cdot \text{Log}(\Delta_0)$ (escala sobre el eje derecho). Este último gráfico permite establecer una ley exponencial para la separación del doblete en el régimen adiabático, $\Delta_0 \propto \exp[Cte/\omega]$ para $\omega \rightarrow 0$.

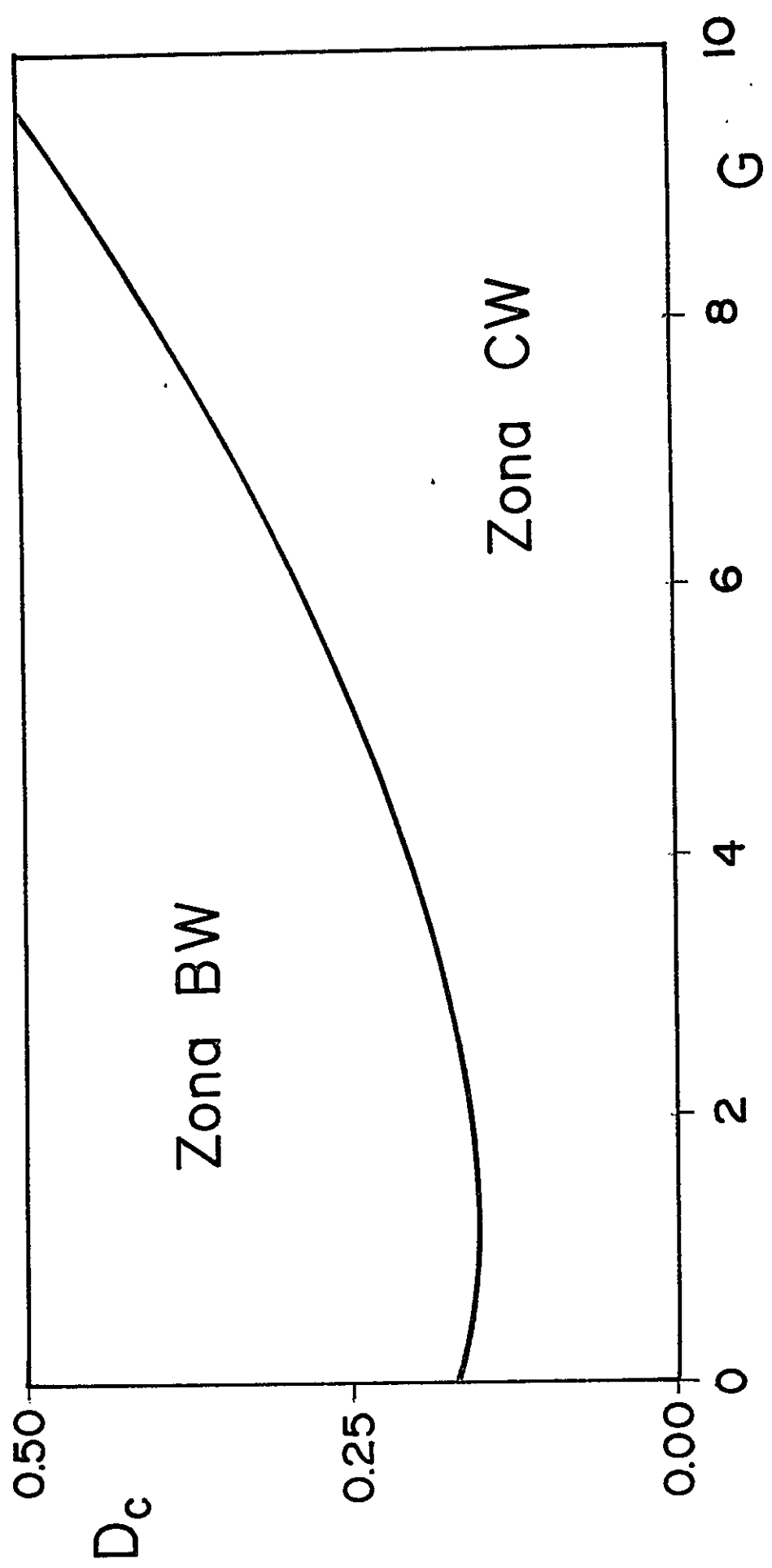


Fig 1

$t=1 \quad G=0 \quad \lambda=0.3$

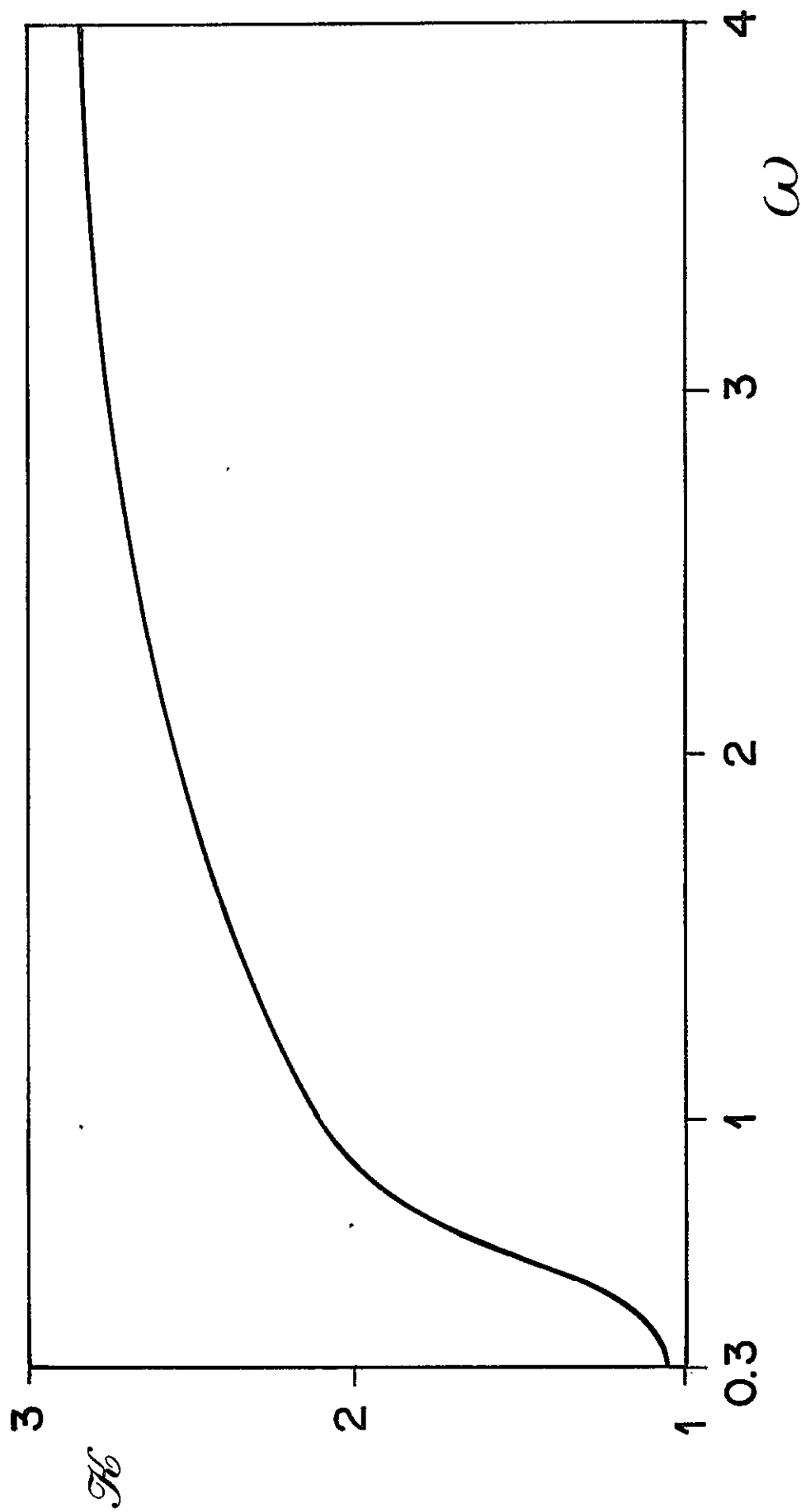


Fig. 2

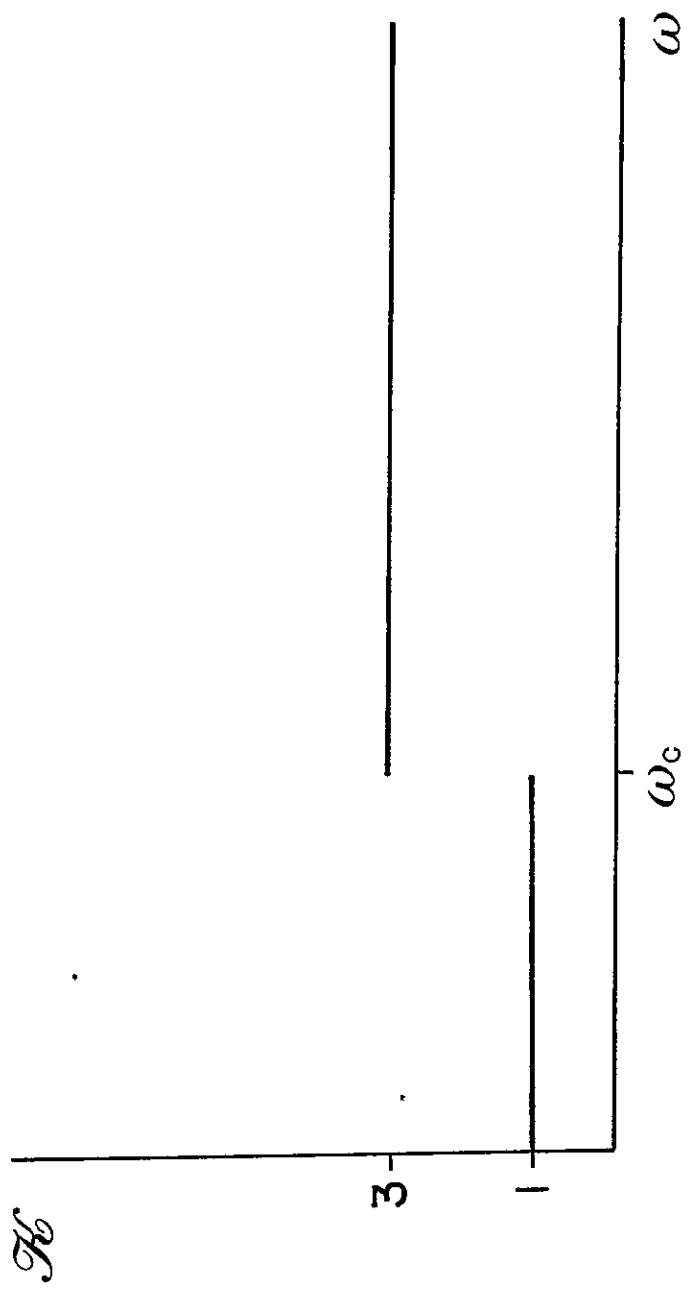


Fig 3

$t=1 \quad G=0 \quad \omega=0.7$

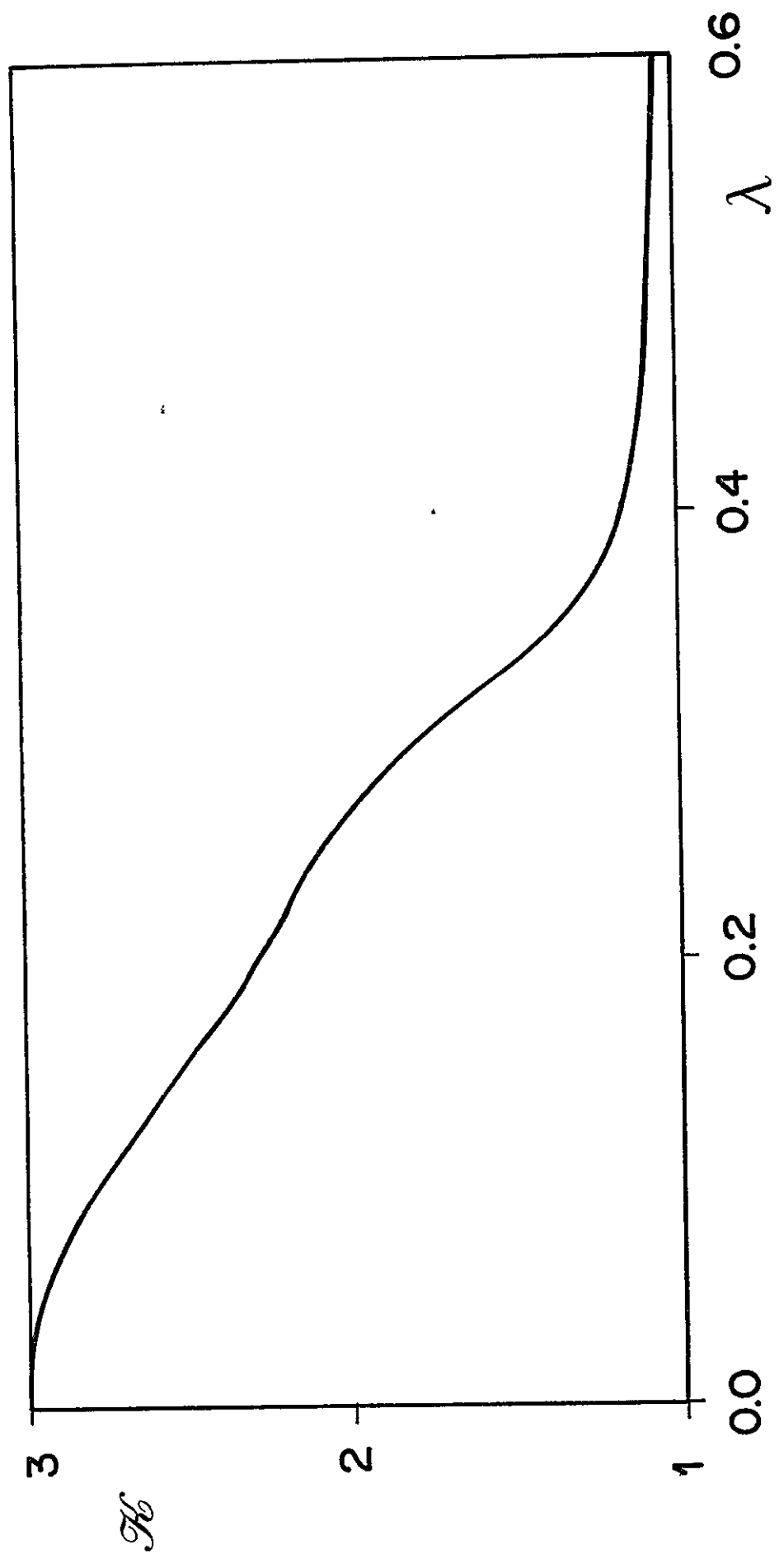


Fig. 4

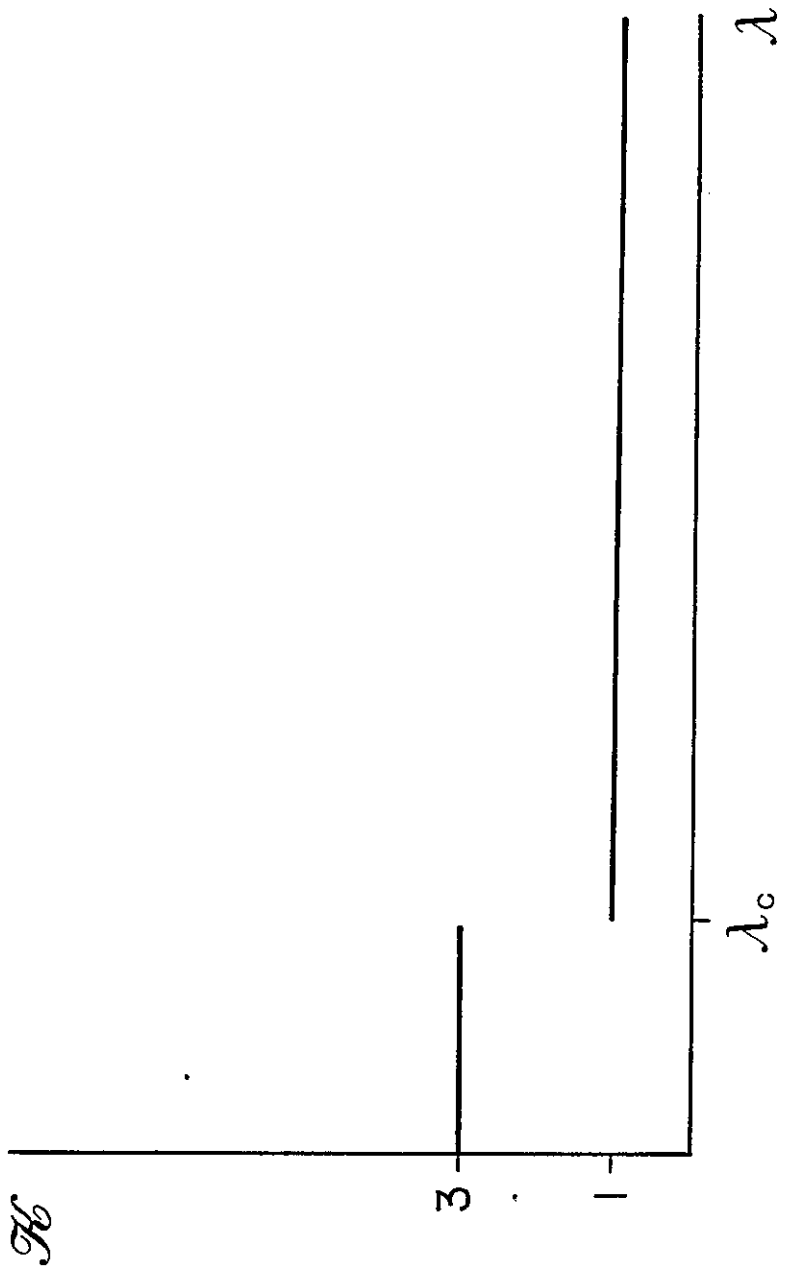


Fig 5

$t=1$ $\lambda=0.45$ $\omega=1.2$

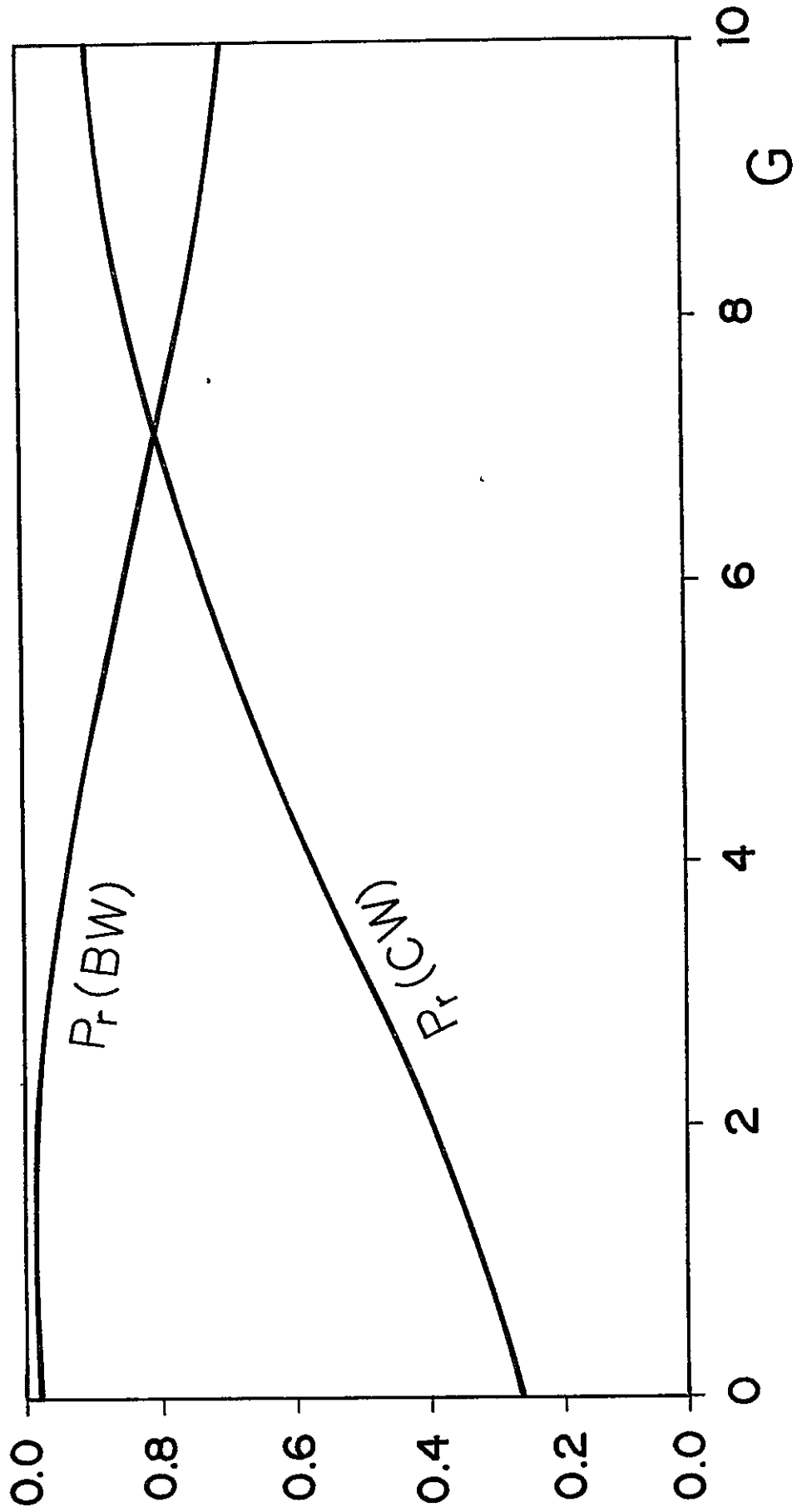


Fig 6

$t=1 \quad G=0 \quad \omega=0.7$

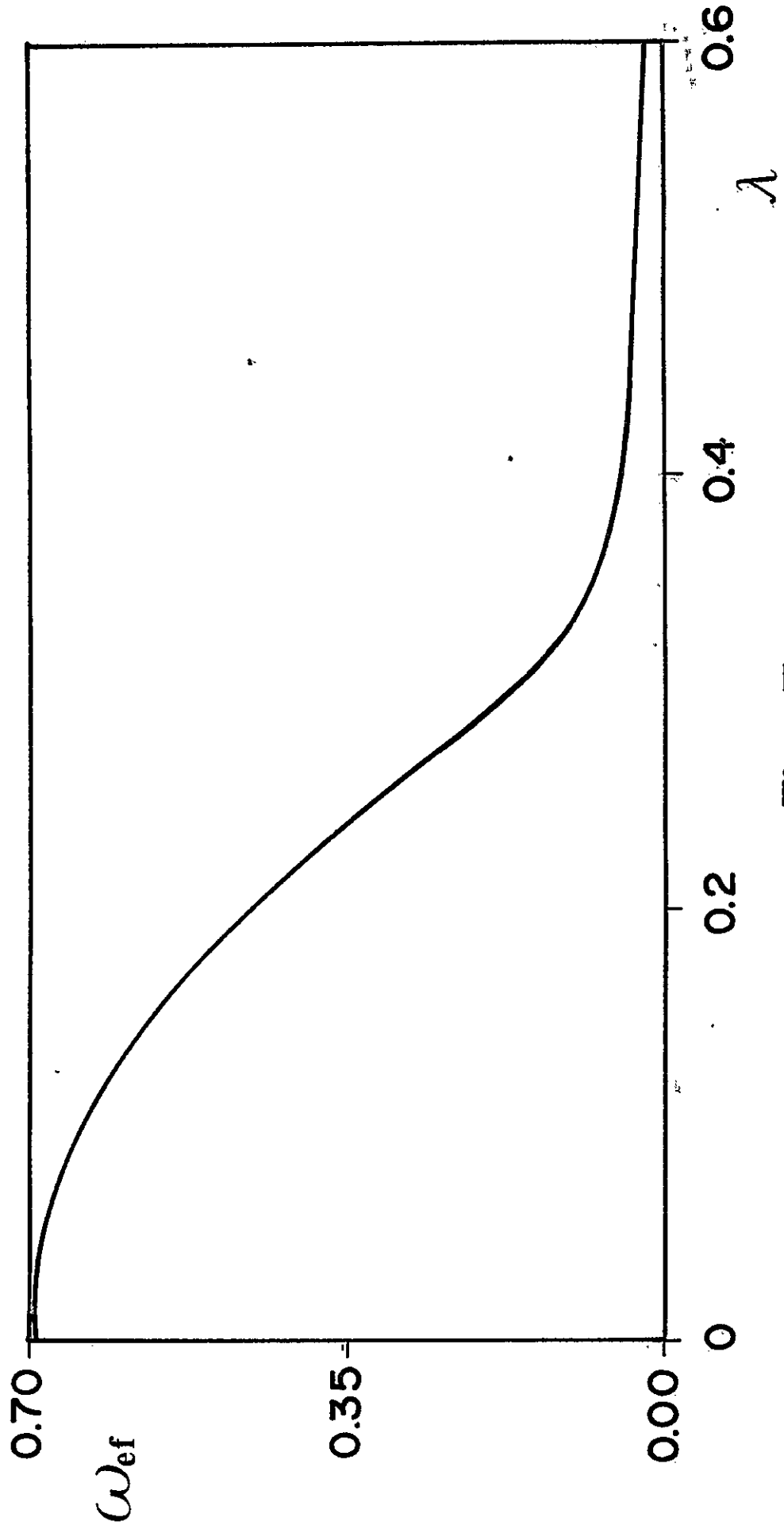


Fig. 7

$t = 1$ $G = 0$ $\lambda = 0.18$

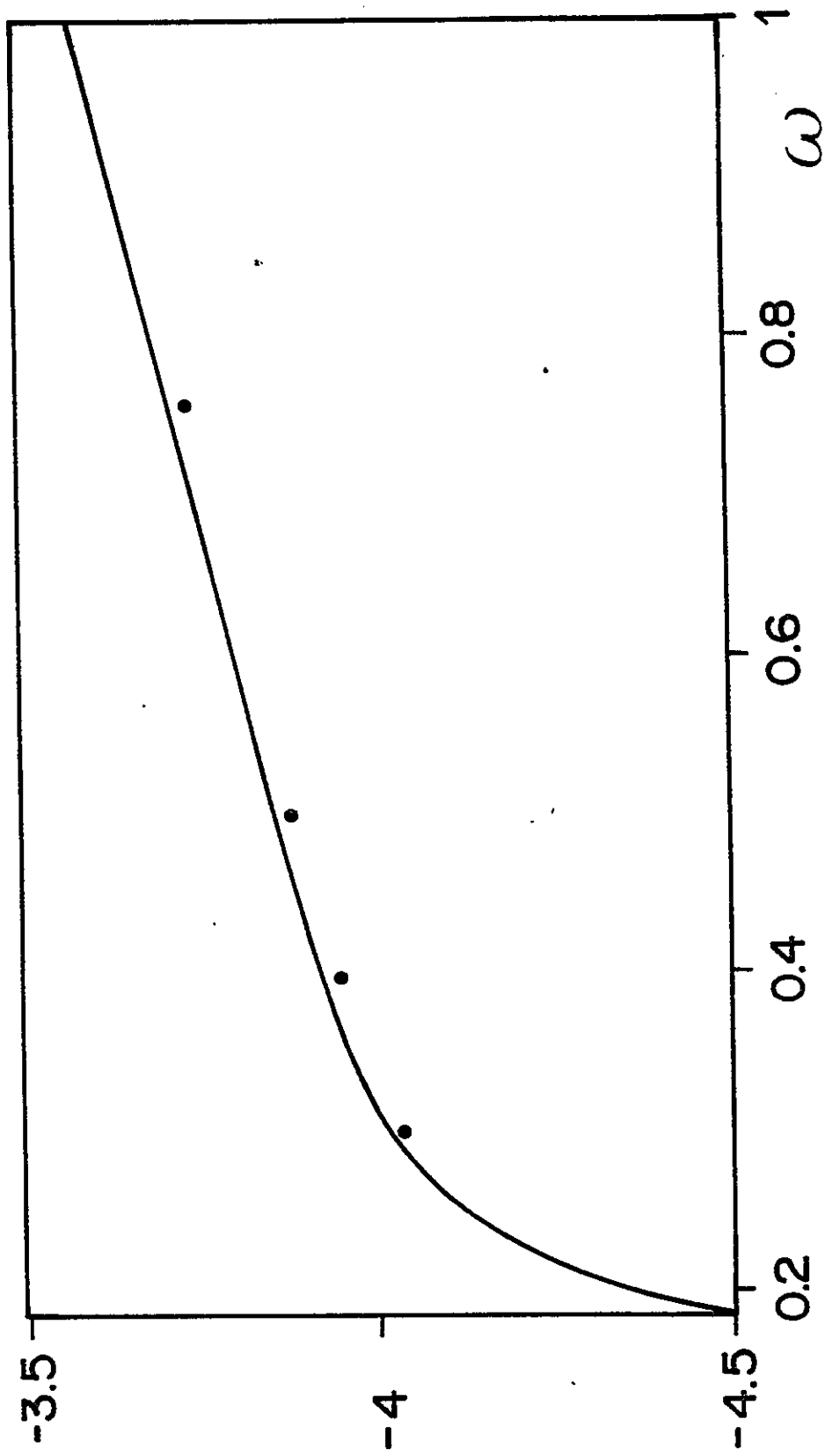


Fig. 8

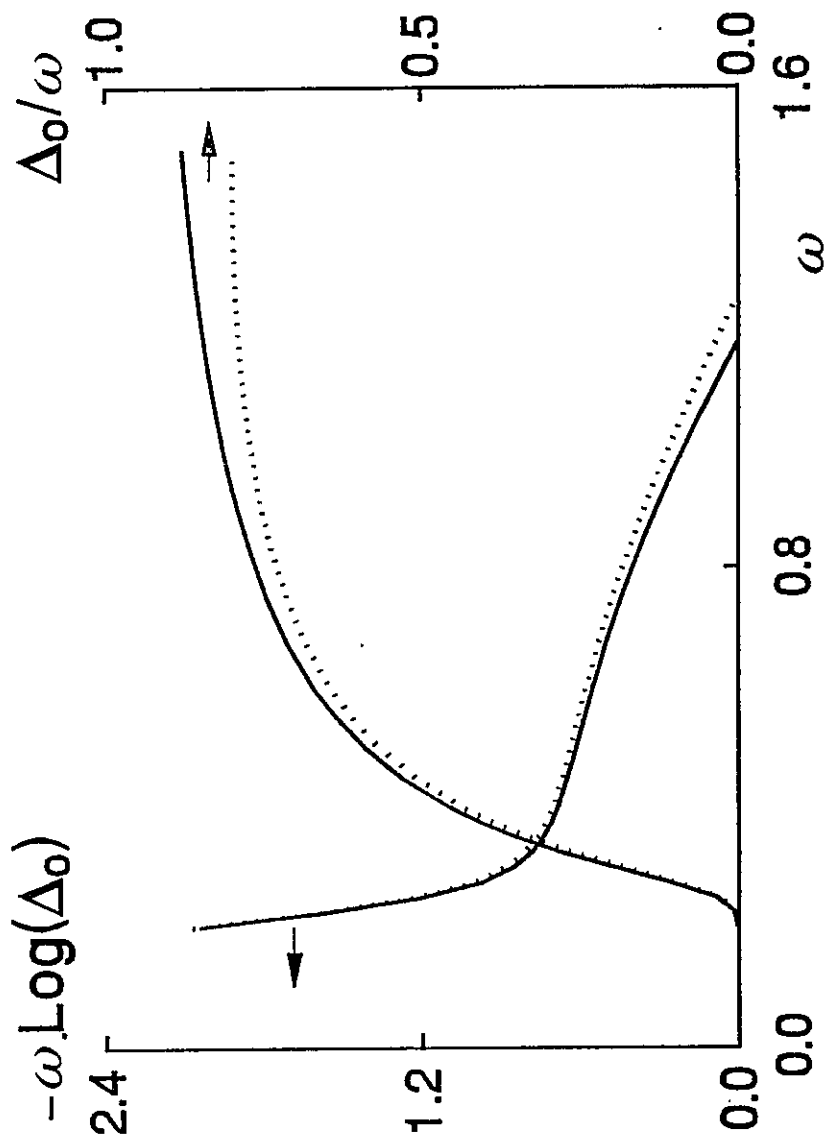


Fig 9

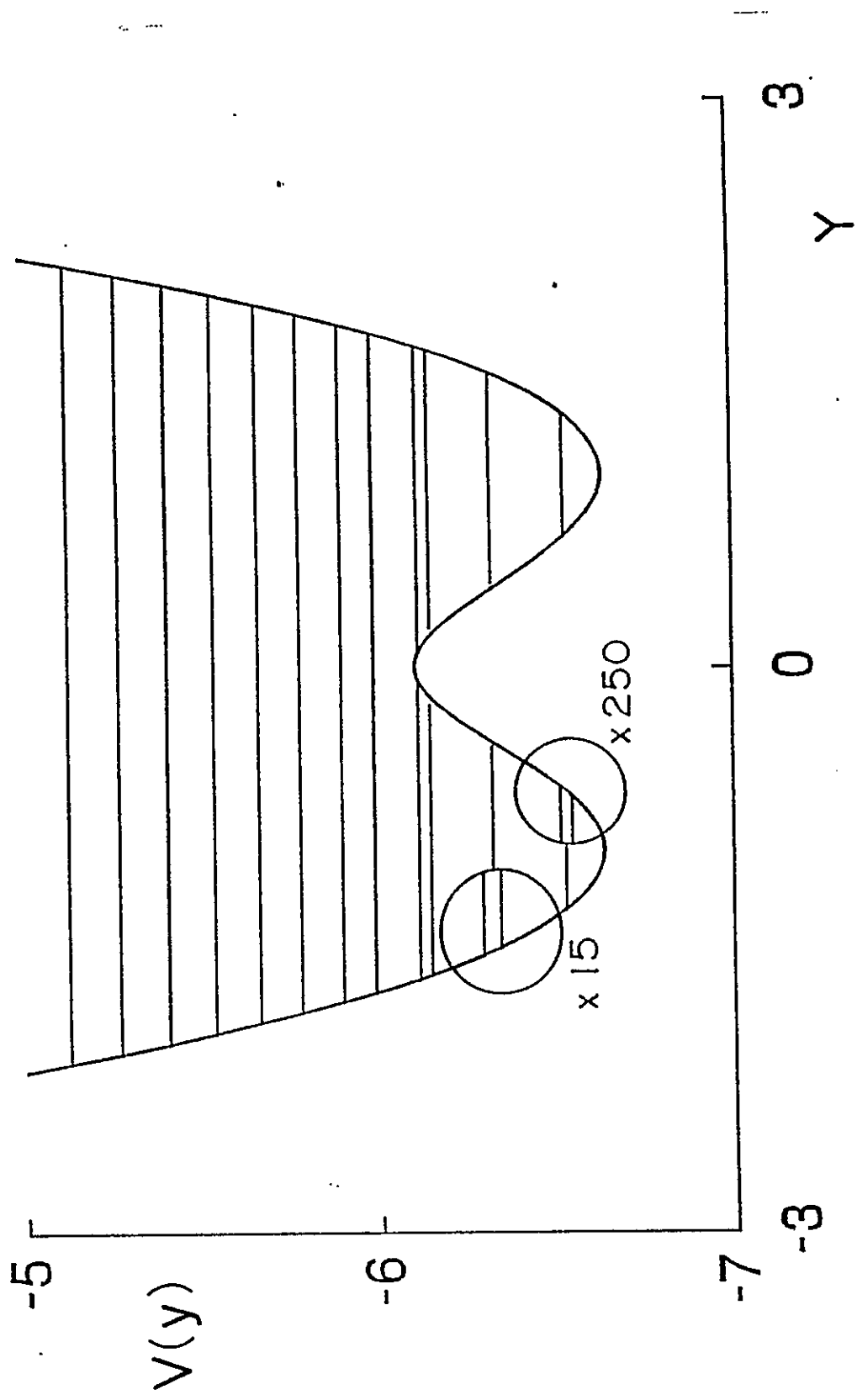


Fig. 10

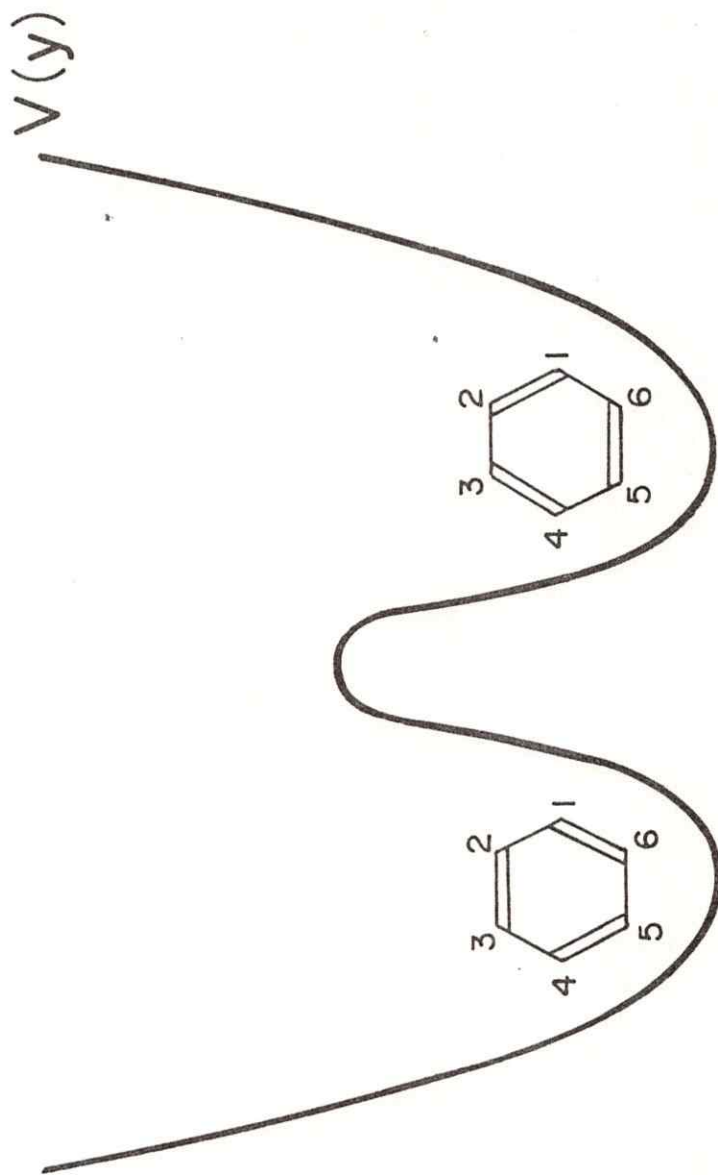


Fig. 11

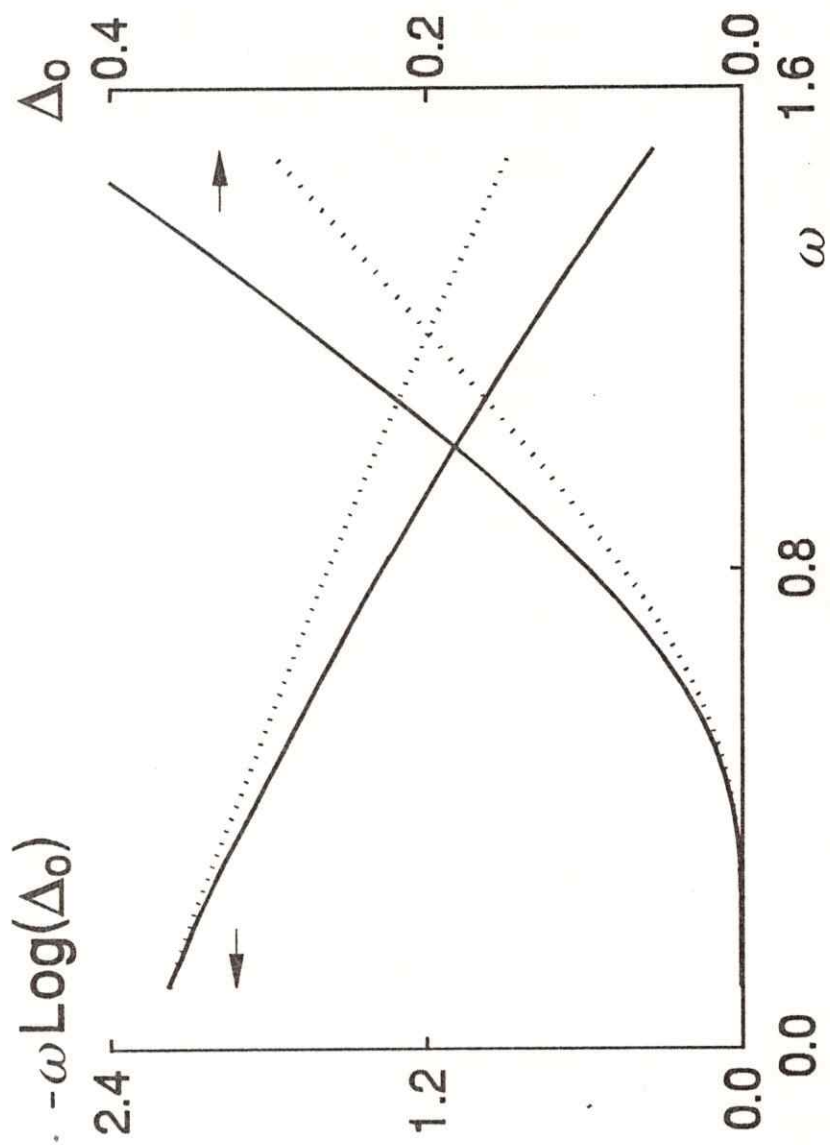


Fig 12