

**SIMULACIÓN DE SISTEMAS  
MACROSCÓPICOS MEDIANTE  
EL USO  
DE UN NÚMERO REDUCIDO  
DE PARTÍCULAS**

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

Carlos H. Esparza Barrera



**Parte A** Realizada en la **Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile**,  
Santiago, Chile.

Patrocinante y Director: Profesor Jaime Rössler B.

**Parte B** Realizada parcialmente en el **Max Planck Institut für Metallforschung**,  
Stuttgart, Alemania.

Patrocinantes: Dr. Helmut Brandt y Professor Helmut Kronmüller.

Santiago, 1995

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME COMISIÓN  
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que la Tesis presentada por el candidato

Carlos H. Esparza Barrera

Ha sido aprobada por la **Comisión de Evaluación de Tesis** como requisito para la obtención del grado de Doctor en Ciencias con mención en Física.

Aprobada en Noviembre 1995 — Defensa pública Diciembre 1995

Comisión de Evaluación

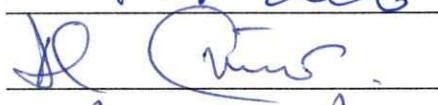
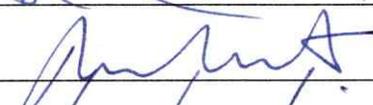
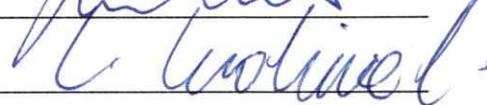
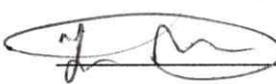
Dr. Patricio Cordero S.

Dr. David Gottlieb B. (Presidente)

Dr. Miguel Lagos I.

Dr. Mario Molina G.

Prof. Sr. Jaime Rössler B. (Director Parte A)

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer a cada una de las personas que, de alguna manera, contribuyeron al desarrollo de este proyecto sería tan largo como el contenido de la tesis misma. Arriesgando omisiones, seré breve.

La antigua idea de hacer un doctorado tuvo varios intentos que no se concretaron por diversas razones. El último, apoyado por Carlos Infante (Q.E.P.D.) para iniciar el proyecto en la Facultad de Ciencias de la U. de Chile, debió posponerse y en definitiva modificarse de acuerdo a mi condición el año 1986. Ese año la Facultad me acogió y pude iniciar el plan de la *Beca Sandwich* del Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), auspiciado por Marcelo Loewe aquí en Chile y gestionado por Patricio Vargas con Helmut Brandt y Helmut Kronmüller en el Max Planck Institut de Stuttgart.

Durante toda mi permanencia en el programa encontré altruismo y solidaridad, que se concretaron en el apoyo generalizado que recibí —la excepción confirma la regla—. En realidad, el apoyo es comprensible, no podría haber sido de otro modo; un plan de doctorado significa una forma de progreso tanto para el que lo realiza como para la sociedad. Y, por cierto, nadie dentro del ámbito genuinamente académico generaría complicaciones adicionales a las naturales e intrínsecas del programa mismo.

Aquí deseo expresar mi especial reconocimiento a Jaime Rössler y a David Gottlieb. Sin su decidida participación quizá el proyecto no se hubiera concretado. No sólo me apoyaron, se la jugaron por mí y me ayudaron generosamente. Con fondos de sus proyectos contribuyeron, sin condiciones, para que yo desarrollara mi plan. Vaya también mi reconocimiento para Luis Moraga, Germán Kremer y Roberto Morales.

A Frau Imtrud König y Hans Jürgens, Encargada de la Comisión Becas y Director del Goethe Institut en Santiago, respectivamente, agradezco su preocupación para hacerme saber personalmente en marzo de 1986, que, no obstante mi aciaga situación laboral del momento, el DAAD tenía especial interés en que yo hiciera uso de la beca, en aquél entonces, recién concedida.

A Helmut Brandt agradezco su apoyo para la ida y permanencia en Alemania; también por haber contribuido a mi ambientación inicial en Stuttgart y haberme iniciado en el tema de la Dinámica Molecular. El entiende el mundo que le ha tocado vivir y se desenvuelve bien dentro de las opciones posibles.

A Helmut Kronmüller también agradezco su apoyo generoso para la ida y permanencia en el Max Planck Institut für Metallforschung de Stuttgart y la confianza depositada en mí, cuando *las cosas no resultaban* como queríamos.

Trabajar con Jaime Rössler ha sido un privilegio del que estoy muy agradecido. Privilegio fino contenido en su bondadosa humanidad y amistad, propias de aquellos que dedicándose a la ciencia casi como un apostolado, están en condiciones de captar la poesía de la naturaleza y lo hacen sin aspaviento. También debo reconocer su paciencia para explicar una y otra vez, y con distintos enfoques, aspectos de difícil comprensión.

Pero tal privilegio tiene también una contrapartida: es difícil trabajar con Jaime, su estatura intelectual sólo se puede contemplar de lejos. Las pocas veces que uno cree tener una idea útil, rápidamente se convence de que él ya la había considerado, cuando no desarrollado. Y, cuando ello no ocurre así, su posterior análisis de la misma es con mayor amplitud, profundidad y rapidez de lo que uno pudiera. Trabajando con Jaime es usual sentir la sensación de no estar uno haciendo un aporte real; lo que de hecho, muchas veces ocurre.

De la etapa final quiero agradecer a Miguel Lagos sus delicadas sugerencias para suavizar las críticas a los métodos de termalización contenidas en la versión entregada a la comisión original; y, a Sergio Hojman su valiosa gestión para acelerar el proceso administrativo.

Agradezco al Comité Intergubernamental para las Migraciones CIM (OIM), la posibilidad de reunirme con mi esposa y nuestra hija en Alemania, y, posteriormente, posibilitar su regreso al país.

Si bien está siempre presente, deseo expresar también mi gratitud por el apoyo incondicional que me han brindado mi familia y mis amigos.

Además de la beca del DAAD; ayuda económica institucional para el proyecto de doctorado he recibido del CIM, a mi regreso en Chile. La Universidad de Chile hizo lo propio a través del Departamento Técnico de Investigaciones (DTI); de la Escuela de Postgrado recibí el beneficio de diversas becas de matrícula. FONDECYT lo hizo mediante el proyecto de tesis para alumnos de doctorado 34/90.

A la Universidad de Santiago no he solicitado compromiso alguno para terminar este proyecto; sin embargo, debo reconocer que mi reinserción laboral en ella ha facilitado el desarrollo del mismo e indirectamente ha contribuido a través de DICYT.

Me considero una persona madura, pero quiero seguir mirando la vida como lo hacía cuando joven. Por lo anterior, deseo agregar que todo el apoyo recibido habría sido inútil sin una componente personal que debo y agradezco a la formación que recibí de mis padres. Ellos me enseñaron a confiar en mí, me infundieron valor en y para las etapas de desaliento —y en el desarrollo de este proyecto las ha habido—. Tal como ellos quisieron, lograron conformar en mí un espíritu ajeno a conductas de sumisión o tiránicas, a través de una permanente trasmisión de valores. Actitudes que agradezco y me gratifican.

# TABLA DE CONTENIDO e ÍNDICE

Agradecimientos .....	Pág. ii
Tabla de Contenido e Índice .....	iv

## PARTE A

Cap. 1	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
Cap. 2	<b>EL MODELO</b> .....	15
	2.1 El Hamiltoniano .....	15
	2.2 Diagonalización del Hamiltoniano de Espín .....	18
	2.2.1 Autovalores y Autofunciones para $N=4$ .....	18
	2.2.2 Autovalores y Autofunciones para $N=6$ .....	21
	2.3 El Acoplamiento Espín-Red .....	25
	2.4 Competencia entre las Interacciones .....	26
	2.4.1 Caso de Cuatro Sitios .....	27
	2.4.2 Caso de Seis Sitios .....	28
	2.5 La Aproximación Adiabática .....	29
	2.5.1 Caso de Cuatro Sitios .....	31
	2.5.2 Caso de Seis Sitios .....	35
	2.6 La Solución Cuántica .....	39
Cap. 3	<b>RESULTADOS</b> .....	43
	3.1 El Estado de Peierls: Tiempos Característicos .....	43
	3.2 Potenciales Adiabáticos y Niveles de Energía .....	44
	3.3 Solución Exacta contra Aprox. de Born-Oppenheimer ..	49
	3.4 Caracterización de la Distorsión .....	57
	3.5 Correlación Espín-Espín .....	61
	3.6 Energías Espín-Red y Espín-Espín .....	62
	3.7 Interacción Frustrada y Distorsión de Espín-Peierls	64
Cap. 4	<b>CONCLUSIONES</b> .....	69
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	73

## PARTE B

Cap. 1	<b>PRESENTACIÓN</b> .....	77
Cap. 2	<b>LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL</b> .....	80
	2.1 Preámbulo .....	80
	2.2 El Experimento Computacional .....	83
	2.3 Acerca de los Algoritmos .....	84
	2.4 Técnicas de Constricción Cinética .....	88
	2.4.1 Renormalización de Velocidades .....	89
	2.4.2 El Termostato de Gauß .....	90
	2.4.3 El Formalismo Extendido de Nosé-Hoover .....	91
	2.5 Motivación y Declaración de Intenciones .....	94
Cap. 3	<b>MODELO PARA CONSTREÑIR LA ENERGÍA CINÉTICA</b> .....	95
	3.1 Antecedentes .....	95
	3.2 Formulación del Modelo .....	95
	3.3 Relación del Método con Propiedades Físicas ...	98
	3.4 Aplicación del Mecanismo .....	100
	3.5 Resultados .....	103
Cap. 4	<b>CONCLUSIONES</b> .....	111
Apéndice A	<b>SIMULACIÓN A PRESIÓN CONSTANTE</b> .....	118
	A.1 Antecedentes .....	118
	A.2 Extensión del Mecanismo Isocinético .....	120
Apéndice B	<b>ACERCA DE LA AUTOALIMENTACIÓN DEL MÉTODO</b> .....	122
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	125

# PARTE A

## Capítulo 1

### Introducción

El contenido de esta parte de la presente tesis constituye un eslabón en la larga cadena de trabajos orientados a la comprensión de propiedades eléctricas y magnéticas en sólidos que se desarrolla desde hace años en el Departamento de Física de la Facultad. Una versión resumida del trabajo aquí expuesto aparece en la referencia [1].

Nos motiva el estudio de sistemas que presentan transiciones de fase estructurales del tipo *Peierls* o *espín-Peierls*. Ellas ocurren en sistemas de carácter *cuasi*-unidimensional; ésto es, sistemas en que las ligazones atómicas o moleculares en una determinada dirección espacial son mucho más importantes que en las otras direcciones. Consecuentemente la transferencia electrónica y/o interacciones magnéticas tienen lugar esencialmente en la dirección preferencial, dando lugar a verdaderas cadenas débilmente ligadas entre sí.

La fase de baja temperatura presenta una modulación del período espacial de las cadenas. En el caso de sistemas con electrones itinerantes dicha modulación tiene vector de onda  $2k_F$ , siendo  $k_F$  el vector de onda de Fermi [2,3], y se conoce con el nombre de distorsión de *Peierls*. Sin embargo, si la repulsión electrón-electrón es dominante, puede aparecer una distorsión de vector de onda  $4k_F$  [4].

En el caso de cadenas aisladoras con orden antiferromagnético la distorsión generalmente tiene período dos y, en tal caso, se habla de una fase *espín-Peierls* [5].

Peierls [6] al comienzo de la década de los '50 predijo teóricamente la inestabilidad

estructural de un cristal unidimensional (1D). A temperaturas suficientemente bajas el sistema debía presentar una modulación con vector de onda  $2k_F$ . Esta modulación genera una brecha justo en el nivel de Fermi en la banda de energías electrónicas; dicha brecha produce una disminución de la energía electrónica, la que compite exitosamente con el aumento de la energía elástica asociada a la distorsión; esta baja de energía es garante de la estabilidad energética de la fase distorsionada. De acuerdo a esta descripción, el estado predicho por Peierls debía ser un aislador.

Fröhlich [7] por su parte se preocupó de la posible existencia de superconductividad en un modelo de *gelatinio* 1D con soporte positivo descrito mediante un *continuo* elástico y distorsiones de período  $2k_F$ , que también producen una brecha de energía en el nivel de Fermi. El acople electrón-distorsión es la llamada "Onda de Densidad de Carga". Dichas ondas, también adjetivadas "deslizantes", pueden transportar carga casi sin resistividad a temperaturas suficientemente bajas. Sin embargo, el modelo de Fröhlich ignora el carácter discreto de la red, hecho que posibilita la existencia de "ondas deslizantes". En cambio, una red discreta tiende a trabar la onda de distorsión con el período de la red; asimismo, las impurezas o defectos también tienden a "anclar" la distorsión.

La predicción de Peierls pareció inicialmente un asunto de carácter puramente académico, no concitando mucha atención entre los físicos y tampoco entre los químicos, dado que se desconocían sistemas reales *cuasi*-1D. La ausencia de interés se revirtió hacia finales de la década de los '60, en que se logró sintetizar compuestos de esta naturaleza [8,9]. Desde esa época el estudio de sistemas 1D se ha desarrollado en diversas direcciones.

Son particularmente destacables los numerosos sistemas *cuasi*-1D basados en la molécula tetraciano-quinodimetano (TCNQ), o cadenas del tipo tetraciano-platino (KCP).

En el año 1973 el tema se tornó apasionante; en efecto, A. J. Heeger y colaboradores [10] provocaron una gran conmoción en la Física del Sólido al anunciar la existencia de "posibles fluctuaciones superconductoras" hacia los 60 K. En el hecho, estos autores observaron un notable *peak* de la conductividad eléctrica en el sistema orgánico TTF-TCNQ, cayendo luego la conductividad a cero ante un ulterior descenso de la temperatura. Si bien tal *peak* se atribuyó originalmente a fluctuaciones superconductoras, nuevas mediciones en presencia de campos magnéticos llevaron a descartar tal hipótesis.

El año 1975 se confirmó experimentalmente la existencia de la distorsión de Peierls en estos compuestos orgánicos *cuasi*-1D [11]. Mediante dispersión de rayos X sobre un cristal de TTF-TCNQ, se observó una modulación de período 3·66 en una de las direcciones cristalográficas para temperaturas inferiores a los 55 K; a temperaturas superiores se observó dispersión difusa asociada a un orden de corto alcance con igual periodicidad. Se debe destacar la consistencia entre esta medición y los experimentos de resistividad eléctrica, ya que las anomalías se presentan básicamente a igual temperatura.

El tipo de distorsión, originalmente predicha para *conductores* 1D, fue posteriormente observada en cadenas aisladoras de naturaleza antiferromagnética, tales como TTF-Cu-BDT [5], (2,5-D Cl-DCNQI)<sub>2</sub>-N (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [12] y varios otros [13,14].

Las dificultades en el tratamiento mecánico cuántico de los sistemas en comento reside en el hecho que ellos están formados por varios tipos de moléculas, algunas de ellas bastante complejas, de modo que hay una enorme cantidad de grados de libertad por cada celda unitaria del material; así pues, resulta imposible dar un tratamiento exacto. Lo último nos obliga a considerar sólo los grados de libertad relevantes en relación a la distorsión de Peierls.

El estudio de los sistemas *cuasi*-1D presenta otras dificultades; no todos ellos presentan la transición de Peierls metal-aislador, dándose incluso el caso de superconductores, como el [Tetrametil-TetraSelenio-Fulvaleno]<sub>2</sub> P F<sub>6</sub>. Por otro lado, el compuesto asociado, [Tetrametil-TetraTio-Fulvaleno]<sub>2</sub> P F<sub>6</sub>, que presenta la distorsión de Peierls a presión ambiente y bajas temperaturas, pierde tal característica al aplicar presión.

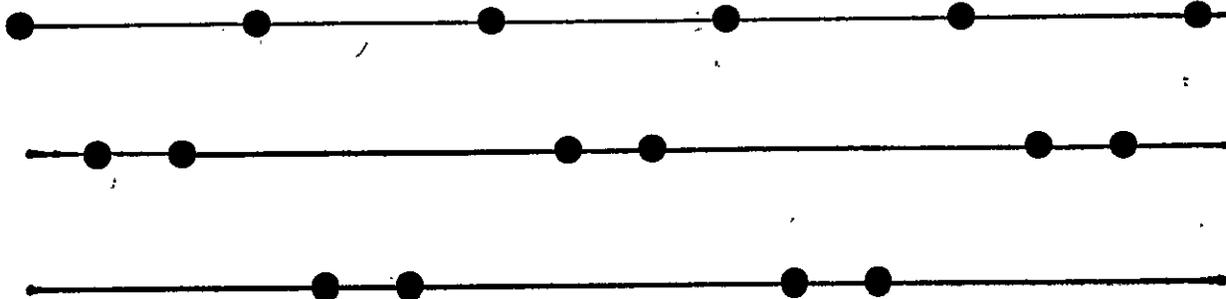
En general, la física de los sistemas *cuasi*-1D que analizamos es muy variada. El estudio formal mediante modelos muestra una variedad de comportamientos, dependiendo de la zona del espacio de parámetros que se considere en el estudio, hecho que constituye un aliciente para el trabajo teórico.

Dada la importancia de la transición de Peierls y con miras a introducir nuestra motivación específica en el tema, nos referiremos a la conclusión y características simplificatorias del estudio precursor realizado por Peierls.

Peierls concluye que un metal 1D es inestable frente a una distorsión (llamada también “onda de enlace”) cuya longitud de onda produzca una brecha en el nivel de Fermi, esto corresponde a un vector de onda  $2k_F$ . El estado distorsionado resulta más conveniente energéticamente al sistema, esto se debe básicamente a la singularidad logarítmica de la función de Lindhard para  $q = 2k_F$ , y al carácter puntual de la superficie de Fermi en un sistema 1D.

Enmarcado en la aproximación adiabática el razonamiento de Peierls consideraba los desplazamientos de la red como variables clásicas, ignorando los efectos asociados al carácter finito de la masa iónica. El tratamiento adiabático corresponde a una “teoría de campo medio” de las variables fonónicas; el considerar sólo fonones de *seudo*-momentum  $2k_F$  lleva a predecir *incorrectamente* la existencia de orden de largo alcance (OLA) a temperaturas finitas, en manifiesto desacuerdo con el teorema de Landau [15] que *prohíbe OLA en sistemas unidimensionales*, excepto eventualmente a temperatura nula.

Para fijar ideas, consideraremos el caso particular de un sistema con banda semillena, es decir, un electrón por sitio de la red. El vector asociado es  $q = 2k_F = 2\pi/2a = \pi/a$ , esto lleva a una distorsión de período  $2a$ , conocida como dimerización. La primera línea del esquema siguiente muestra un segmento de la red “normal”. La segunda y tercera línea exhiben las dos posibilidades de la fase dimerizada: iones ubicados alternadamente en la red normal se desplazan una distancia  $X$  hacia la derecha, mientras los de localización intermedia se desplazan igual distancia a la izquierda. La otra fase corresponde al intercambio de los iones que se desplazan hacia la derecha e izquierda, respectivamente.



Para comprender la factibilidad de dimerización de un sistema de tamaño finito mediante el potencial adiabático, en la Fig. A01 se muestran cuatro potenciales en función de la coordenada que mide la distorsión. Ocurre que al variar los parámetros de interacción el potencial cambia su forma, pudiendo dar origen a mínimos laterales simétricos. El hecho que tales mínimos estén separados por una barrera de potencial *finita*, es decir, que es permeable por *efecto túnel*, brinda la posibilidad que la “onda de enlace” fluctúe y, de paso, pone de manifiesto la deficiencia del análisis adiabático.

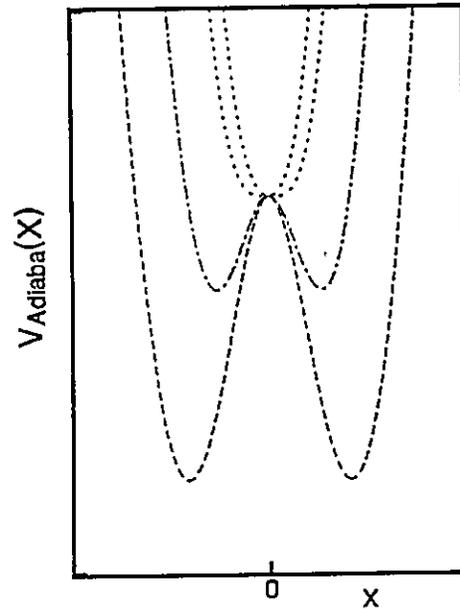


Fig. A01: Potenciales típicos.

El tránsito de uno a otro mínimo del potencial adiabático corresponde a un “deslizamiento” de la *onda de enlace* un espaciado de la red en uno u otro sentido.

Es claro que, dada la posibilidad de fluctuación entre las dos configuraciones, será importante en la descripción del sistema la relación entre el tiempo característico de la oscilación de la red y el tiempo de túnel entre ambas ondas de enlace. En relación al efecto túnel, surge también la importancia de la energía de “punto cero”; de hecho, si la energía de punto cero es superior a la altura de la barrera adiabática, no es necesario recurrir al efecto túnel para pasar de uno a otro mínimo del potencial adiabático.

A este respecto, Lee *et al.* [16] estudiaron (dentro de un marco aproximado) el efecto de las *fluctuaciones cuánticas* del campo fonónico en una cadena *infinita*, concluyendo que sólo existe orden de corto alcance (OCA) en un sistema 1D a temperatura finita. Sin embargo, la longitud de coherencia del OCA se incrementa enormemente para temperaturas bastante menores que la temperatura crítica predicha por la teoría adiabática. El orden de largo alcance sólo aparece para temperatura estrictamente nula; así pues, en el contexto de las transiciones de fase, el estado de Peierls sólo representa un ordenamiento “precario” de un sistema 1D, el que debe entenderse como un OCA.

El efecto de impurezas y/o defectos en los modelos 1D puede llegar a tener efectos dramáticos en las propiedades de transporte debido a la "fragilidad" de la topología unidimensional. Tal fragilidad se origina en que existe un *único camino* para unir dos sitios contiguos de la red, resultando fácil bloquear la comunicación entre dos de dichos sitios. Lo anterior no ocurre en dimensiones mayores, en que, por ejemplo, un electrón puede eludir una impureza o defecto siguiendo un recorrido alternativo.

Un tratamiento riguroso de sistemas que puedan mostrar una distorsión del tipo que estamos discutiendo, debe considerar los efectos cuánticos excluidos en el análisis de Peierls.

Por otro lado, también debe tener en cuenta el carácter tridimensional de un sistema real, eventualmente con impurezas, asociado al empaquetamiento de las cadenas 1D que lo constituyen. Si bien el acoplamiento intercadena es débil, no obstante él tiene un importante efecto cualitativo. De hecho, sólo gracias a este acoplamiento tridimensional es posible entender una transición de fase de Peierls, donde la fase de baja temperatura posee OLA. De acuerdo a las conclusiones de Lee *et al.* es plausible esperar que la temperatura crítica tridimensional corresponda aproximadamente a un cuarto de la temperatura crítica 1D obtenida mediante la aproximación adiabática.

Conviene hacer un alcance sobre la tradicional "distorsión de Peierls" antes de referirnos al problema de nuestro interés. Usualmente se distinguen dos tipos de distorsión: de *Peierls* y *espín-Peierls*.

- **Caso Peierls:** Ocurre cuando el acoplamiento electrón-fonón desestabiliza el gas electrónico produciéndose un brecha prohibida justo en el nivel de Fermi, la red se distorsiona como consecuencia de que la disminución de la energía electrónica no alcanza a ser compensada por el aumento de la energía elástica.
- **Caso espín-Peierls:** Corresponde a la versión aisladora del caso Peierls, donde los electrones han perdido su carácter itinerante (p. ej. debido a la repulsión mutua), localizándose en sitios específicos; los que muestran un momento magnético neto. En particular, cuando las cadenas *cuasi*-1D están descritas por el modelo de

Heisenberg antiferromagnético y el espín por sitio vale  $1/2$ , el sistema adopta una "onda de enlace" de período 2 como consecuencia del acoplamiento espín-red [17].

A pesar de este distingo, existen diversas relaciones entre ambos casos; relaciones que surgen al introducir la interacción coulombiana electrón-electrón. Luego nos referiremos a ellas.

Nuestro estudio considera un sistema espín-Peierls, también denominado Heisenberg-Peierls en razón a que la interacción espín-espín se describe mediante el Hamiltoniano de Heisenberg.

Consideraremos una cadena lineal periódica con condiciones de borde cíclicas (anillo). Cada sitio corresponde a la posición de equilibrio de los *cuescos* atómicos o iones (unidades moleculares en un sistema real). Supondremos que los iones realizan pequeños desplazamientos en torno a las posiciones de equilibrio.

El Hamiltoniano del sistema considera la interacción espín-espín, la energía de la red y un término de interacción espín-red:

$$H = H_S + H_{red} + H_{S-red}. \quad (1)$$

El carácter general de este Hamiltoniano no permite avances concretos, sobre todo al pretender trabajar cuánticamente el campo fonónico (es decir, sin desdeñar la energía cinética de los iones). Sin embargo, uno sabe que el problema general es insoluble; obtener dominio de la fenomenología microscópica involucrada y destreza en la comprensión de lo que ocurre realmente en la situación en estudio requiere, ya sea del uso de aproximaciones, o bien el uso de soluciones exactas para sistemas finitos. Pero toda aproximación involucra una descripción parcialmente incorrecta del sistema, pudiendo llevar a efectos totalmente espúreos, razón por la que los resultados deben interpretarse con cautela.

Por otro lado, también es útil usar equivalencias entre modelos, a efecto de aplicar a uno de ellos los resultados consignados en la literatura para otro. En el anterior sentido los modelos de Heisenberg y de Hubbard [18,19] presentan características que los hacen equivalentes en ciertos límites; ésto brinda la posibilidad de usufructar de los resultados

obtenidos para el sistema de Hubbard–Peierls [20,21], que ha sido más desarrollado en la literatura, como ayuda parcial en el tratamiento del modelo de nuestro interés.

La conexión del presente trabajo con el modelo de Hubbard obedece a un par de equivalencias entre la parte electrónica de él y la correspondiente de espín en el modelo de Heisenberg.

- Una de esas equivalencias corresponde a los modelos unidimensionales de Hubbard generalizado y Heisenberg anisotrópico; ella se obtiene vía la transformación de Jordan–Wigner [22,23] que aplica las variables de espín en variables puramente fermiónicas *sin espín*. Usando esta transformación se tiene que la repulsión coulombiana entre electrones primeros vecinos,  $G$ , se transforma en la energía de intercambio “longitudinal”,  $G \rightarrow J_z$ , mientras que la transferencia electrónica va al acoplamiento “transversal” entre espines primeros vecinos,  $2t \rightarrow J_x, J_y$ .<sup>1</sup>
- La segunda equivalencia consiste en que un modelo de Hubbard con un electrón por sitio y repulsión coulombiana intrasitio muy grande es equivalente a un Heisenberg isotrópico con la integral de intercambio expresada en términos de la energía de transferencia y la repulsión coulombiana del modelo de Hubbard [26]. Esta equivalencia es independiente de la dimensión del sistema.

El modelo de Hubbard fue inicialmente desarrollado para describir sistemas de banda estrecha y dar cuenta de ciertas propiedades magnéticas y de conductividad eléctrica (existencia de aisladores en casos donde la teoría de bandas convencional predice conductores). Posteriormente este modelo fue generalizado con el propósito de incorporar interacciones coulombianas de largo alcance, esenciales en el estudio de sistemas *cuasi*-1D [27,28,29,30], a efecto de describir efectos sobre la susceptibilidad magnética y ciertas anomalías en el espectro fonónico. Asimismo, el modelo de Hubbard ha dado resultados promisorios en el estudio de ciertos óxidos de cobre en cuanto respecta a las características de la superficie de Fermi y otras de orden magnético [31]. Más aún, basados en el conocimiento acerca del modelo de Hubbard unidimensional, algunos investigadores

---

<sup>1</sup>En el mismo espíritu de la transformación unidimensional de Jordan–Wigner se han desarrollado otras para el tratamiento de sistemas bidimensionales [24,25].

tienen la sospecha que un modelo de Hubbard bidimensional pueda presentar un estado superconductor [32,33].

Existe una serie de antecedentes que ponen de manifiesto la sensibilidad de sistemas 1D a las fluctuaciones y sirven de motivación para el presente trabajo.

Experimentos de dispersión de Rayos X sugieren que las fluctuaciones de la red en la dirección de apilamiento<sup>2</sup> son más significativas en una dimensión que en el caso tridimensional [34].

Otra manera de plausibilizar la importancia de las fluctuaciones es tener en cuenta que un sistema 1D no puede presentar transiciones de fase a temperatura finita [15], entonces al ir bajando la temperatura de un cristal *cuasi*-unidimensional los fonones experimentarán un suavizamiento, en particular aquellos de vector de onda  $2k_F$ . Bajo cierta temperatura las fluctuaciones serán sostenidas y su efecto prevalecerá, manifestándose, por ejemplo, mediante la generación de una brecha en el nivel de Fermi.

Si bien existen soluciones exactas para algunos sistemas unidimensionales interactuantes (digamos, modelos de Heisenberg [35] y Hubbard [36,37]), ellas no son fáciles de implementar, necesitándose un gigantesco trabajo (a veces décadas) para sacar conclusiones físicas de las mismas [38]. Por otro lado, basta introducir la interacción electrón-fonón o acoplamientos más complejos, tales como interacción de intercambio o transferencia electrónica más allá de primeros vecinos, para que se pierda la solución exacta. Por esta razón se debe trabajar con aproximaciones; si bien ellas involucran sacrificar algunos aspectos del análisis, permiten progresos parciales en el conocimiento del sistema. De entre tales aproximaciones podemos destacar: Aproximación adiabática<sup>3</sup>; cálculos Hartree-Fock [39]; método de Lanczos [23,40]; técnicas de simulación de Monte Carlo [20,21,29,31,32,33,41,42]; etc.

Además de los anteriores métodos aproximativos debemos considerar también las *soluciones exactas* obtenidas para sistemas pequeños [1,4,30,43,44,45], las cuales son factibles

---

<sup>2</sup>Fluctuaciones dinámicas a temperaturas moderadas y estáticas a temperaturas bajas.

<sup>3</sup>Empleado por Peierls en el tratamiento de la interacción electrón-fonón.

de obtener aún considerando acoplamientos bastante complejos. Sin embargo, siendo soluciones exactas, con sus resultados se debe tener la precaución de no pretender extrapolarlos como válidos para sistemas macroscópicos, pues en tal caso se podrían estar incorporando efectos espúreos [23,46]. No obstante lo anterior, tales soluciones constituyen una importante fuente de conocimiento, aún sin pretender efectuar la extrapolación al límite termodinámico. Por cierto ellas también permiten poner a prueba la validez de diversas otras aproximaciones.

Respecto de la interacción electrón-fonón, de singular relevancia resulta el tratamiento adiabático y el de Born-Oppenheimer. Llamaremos tratamiento adiabático a aquél en que las variables fonónicas se consideran clásicas, ésto corresponde a considerar la masa iónica muy grande o frecuencia muy pequeña, pudiendo desdeñar la energía cinética iónica y considerar los desplazamientos clásicamente; ello equivale a suponer que los electrones o espines responden muy rápidamente frente a los cambios (lentos) de la configuración iónica. Por otra parte llamaremos aproximación de Born-Oppenheimer a la solución desarrollada a partir desde la adiabática, en que luego de resolver el problema mecánico cuántico considerando las variables de posición como simples parámetros, se restituye el carácter cuántico de los grados de libertad fonónicos. Esto último se lleva a cabo considerando como *potencial efectivo* para el movimiento de los iones las autoenergías provenientes de la diagonalización de la parte electrónica o de espín; tales energías dependen paraméricamente de las coordenadas de posición.

Entre los trabajos dedicados al acoplamiento electrón-red, o espín-red, destacamos:

Gagliano *et al.* [23] analizaron el efecto de la interacción coulombiana a primeros vecinos para un modelo 1D de fermiones *sin espín*, en el caso de banda semillena mediante la aproximación adiabática; como ya se indicó, tal modelo equivale a un espín-Peierls en el contexto de un modelo de Heisenberg anisotrópico. Los resultados obtenidos con un método de Lanczos modificado indican que la interacción coulombiana con valores en un rango calificable de pequeño a moderado favorecen el estado de Peierls, mientras que valores grandes de la interacción inhiben la distorsión a la vez que produce una *onda de carga* con orden de largo alcance; lo último obviamente a temperatura nula.

Gottlieb y Lagos [47] estudiando inestabilidades de la red de origen magnético consideran un sistema de Heisenberg anisotrópico con un acoplamiento espín-fonón asociado a una distorsión de período 2; tal acoplamiento afecta por igual a las interacciones de intercambio longitudinal y transversal (léase, a la interacción coulombiana y transferencia electrónica del sistema equivalente de fermiones *sin espín*). Las variables fonónicas se trabajan en la aproximación adiabática. Ellos encuentran que la interacción espín-red suaviza el modo de vibración considerado; un resultado sorprendente de este trabajo está en el hecho que la tendencia a la dimerización de la red *se incrementa con la temperatura*.

Proetto y Falicov [45] consideraron un sistema de dos sitios descrito por un modelo de Hubbard asumiendo un electrón por sitio e interacción electrón-fonón intramolecular. El tratamiento adiabático de él enseña que el sistema se distorsiona continuamente siempre que el parámetro que caracteriza la interacción electrón-fonón supere un valor crítico; en este caso el potencial adiabático presenta un máximo central y dos mínimos simétricos. Si la repulsión coulombiana supera un valor determinado, la distorsión del sistema es *discontinua* (es decir, se trata de una transición de fase de *primer orden*); esta situación corresponde al caso en que el potencial adiabático presenta tres mínimos (uno en  $X = 0$  y los otros dos en  $X = \pm X_M$ ; siendo  $X$  una medida de la dimerización); la transición de fase ocurre cuando estos mínimos coinciden en energía. El análisis cuántico del problema muestra el efecto de las fluctuaciones fonónicas, los resultados principales son: el límite adiabático permite una distinción sin ambigüedad entre la fase normal y la distorsionada; la estabilidad de la fase normal es mayor para interacción electrón-fonón pequeña y/o gran repulsión coulombiana intrasitio.

Schmidt y Schreiber [43] estudiaron exacta y adiabáticamente un cúmulo de dos sitios y dos electrones. Ellos usaron básicamente el mismo Hamiltoniano de Proetto y Falicov, aunque estudiaron tanto el estado fundamental como los niveles excitados. La principal conclusión es que la aproximación adiabática resulta buena respecto del estado fundamental, excepto para la región del espacio de parámetros cerca de la transición. El estado fundamental exacto se ubica entre el valor adiabático y éste incrementado en la energía de punto cero. Sorprendentemente el modelo describe correctamente estados metaestables con la aproximación adiabática; sin embargo, presenta dificultades para

caracterizar temporalmente la distorsión.

Recientemente Cárdenas *et al.* [4] estudiaron el efecto de la interacción electrón-fonón en un cúmulo de seis sitios con tres fermiones *sin espín*. Ellos trabajaron el problema tanto en la aproximación de Born-Oppenheimer como efectuando los cálculos cuánticos exactos. Born-Oppenheimer operó muy bien incluso para estados excitados, excepto cuando dos niveles asociados a distinto potencial adiabático se acercan entre sí. Una de las conclusiones principales de dicho trabajo es que el concepto de onda de enlace de carácter estático pierde validez debido a la aparición del efecto túnel entre ambas configuraciones distorsionadas, convirtiéndose en un efecto dinámico. El tiempo de túnel predicho por la aproximación de Born-Oppenheimer resulta menor que el correspondiente al cálculo cuántico exacto. Esta anomalía se explica en términos de ciertas "correcciones cuánticas" al potencial adiabático, las que inhiben el efecto túnel, llevando al mismo tiempo a resultados sorprendentemente exactos, que reducen en dos órdenes de magnitud el (pequeño) error obtenido mediante la aproximación de Born-Oppenheimer.

Existe además una serie de trabajos de simulación mediante el método de Monte Carlo (MC). En tal sentido cabe destacar la enorme contribución de J. Hirsch y colaboradores [20,21,29,31,32,33,41,42,48], que permitió extender las técnicas de MC a sistemas cuánticos del tipo que nos interesa (modelos de Hubbard y Heisenberg, incluyendo eventualmente acoplamiento con la red). En este contexto, Monte Carlo permite evaluar promedios termodinámicos para sistemas de tamaño finito (en la práctica, de unos 20 a 100 sitios). El método exige bastante tiempo de CPU, y se torna cada vez más lento a medida que se baja la temperatura (siendo, por cierto, inaccesible el límite  $T = 0$ ). Asimismo, la convergencia del método se torna difícil en regímenes especiales, donde la importancia de las fluctuaciones es mayor; por ejemplo, en redes *cuasi-frustradas* [48]. El método de Monte Carlo *no entrega* ni las autofunciones ni los autovalores del Hamiltoniano; esta limitación pone de manifiesto, desde otra perspectiva, la conveniencia de obtener soluciones exactas [4,43,45], y a ello nos dedicamos en el presente trabajo, a efecto de complementar la información entregada por Monte Carlo y otros métodos.

Nuestro objetivo será el estudio de un sistema 1D de espines  $1/2$  gobernado por el Hamiltoniano de Heisenberg-Peierls; trabajaremos con condiciones periódicas de frontera y

acoplamiento hasta segundos vecinos. Lo último es equivalente a considerar un anillo; sin embargo las interacciones a segundos vecinos enriquecen la topología del sistema al aumentar los "camino de comunicación" entre dos espines. Dadas las condiciones de frontera, la simetría geométrica del sistema corresponde a  $C_{Nv}$ , siendo  $N$  el número de sitios del cúmulo; a esto debemos añadir la *simetría continua* de rotación rígida de espines,  $SU_2$ . Puesto que estamos trabajando con el modelo *isotrópico* de Heisenberg usaremos la teoría de grupos para facilitar el análisis mecánico cuántico.

Si bien consideraremos de manera concreta, en cuanto a cálculos específicos, el caso de cuatro y seis sitios solamente, la formulación del problema será presentada para un número genérico par,  $N$ , de sitios cada vez que ello sea posible. Los casos de cuatro y seis sitios son asimilables a los grupos de simetría del cuadrado,  $C_{4v}$ , y del hexágono,  $C_{6v}$ , respectivamente. En el caso  $N = 4$  la simetría geométrica se amplía al igualar las integrales de intercambio a primeros y segundos vecinos, reproduciéndose en tal caso la topología de un tetraedro (grupo  $T_d$ ). Usaremos una parametrización que sea independiente del número de sitios; esta condición, aparentemente obvia, requiere sin embargo de un análisis algo delicado. Conseguido este objetivo, será posible la comparación directa de los resultados para los dos cúmulos considerados.

El trabajo está organizado como sigue: En el Capítulo siguiente se describe el modelo; se diagonaliza el Hamiltoniano de espín que sirve de base para el estudio mecánico cuántico exacto. Luego se considera el acoplamiento espín-red, obteniéndose una forma explícita para el mismo en el subespacio de interés. A continuación se discute la competencia entre las interacciones a primeros y segundos vecinos para introducir el concepto de *interacción frustrada*. Posteriormente se plantea la aproximación adiabática y luego se formula la solución numérica exacta.

En el Capítulo tres se presentan y discuten los resultados. Se muestran los niveles de energía del sistema (incluyendo varios estados excitados) para una amplia gama de parámetros del sistema, discutiéndose las implicancias físicas de estos resultados; también se comparan los cálculos cuánticos exactos con los obtenidos en la aproximación de Born-Oppenheimer. Se caracteriza el estado de Peierls mediante la comparación de los

tiempos típicos de oscilación de la red y el tiempo de túnel entre las configuraciones distorsionadas. Se caracteriza el estado base en términos de diversos promedios cuánticos: amplitud de distorsión de la red, contribuciones anarmónicas, correlación espín-espín y espín-red. Finalmente se discute en detalle la distorsión en el caso de interacción frustrada.

El Capítulo cuatro está destinado a las conclusiones; entre ellas destacamos, el carácter dinámico de la fase de Peierls en cúmulos finitos, el carácter continuo o discontinuo de la transición de espín-Peierls, el enorme incremento de la dimerización al cumplirse la condición de frustración, etc. El trabajo finaliza con las referencias bibliográficas.

## Capítulo 2

### EL MODELO

#### 2.1 El Hamiltoniano

Consideraremos un sistema 1D consistente de un número par de sitios,  $N$ , cada uno de los cuales soporta un espín  $1/2$ ; se supondrá invarianza traslacional, la primera zona de Brillouin comprenderá el intervalo semiabierto  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ . La dinámica es gobernada por Hamiltoniano de Heisenberg; consideraremos interacciones de intercambio espín-espín hasta segundos vecinos, las que supondremos positivas (y por tanto involucran alguna forma de orden antiferromagnético). Las integrales de intercambio naturalmente dependen de la distancia interiónica, por simplicidad postularemos que tal dependencia es lineal con la separación.

Por otra parte, motivados por el hecho que en un modelo de Hubbard con banda semi-llena se tiene  $k_F = \pi/2a$  y la equivalencia que existe entre este modelo y el de Heisenberg [22,26], retendremos el vector de onda  $q = 2k_F = \pi/a$  como vector propicio para inducir una eventual distorsión que modifique la isotropía espacial del sistema. Consecuentemente con lo anterior consideraremos sólo el modo de vibración asociado a dicho vector de onda. Si  $U_\ell$  denota el desplazamiento del ión  $\ell$ -ésimo desde su posición de equilibrio y puesto que para el valor de  $q$  considerado se tiene  $\exp(iq\ell a) = (-1)^\ell$ , la distorsión resultante tiene período 2, y los desplazamientos de la red vienen dados por  $U_\ell = (-1)^\ell U_0$ .

De acuerdo a nuestra hipótesis sobre las integrales de intercambio, según la cual sólo se retendrá la contribución lineal en la separación interiónica, tenemos la expresión general

$$J_{\ell, \ell+v} = J_v - g(U_{\ell+v} - U_\ell) \quad (2)$$

pero, como  $U_\ell = (-1)^\ell U_0$ , la integral de intercambio a segundos vecinos se torna independiente de los desplazamientos de la red. La validez de la hipótesis lineal está obviamente asociada a la condición de "pequeños desplazamientos". Lo último implica imponer (como condición *minimum minimorum*) que  $J_{\ell, \ell+1} > 0$  para toda separación físicamente aceptable  $|U_{\ell+1} - U_\ell|$ . De hecho, si  $|U_{\ell+1} - U_\ell| > J_1/g$ , entonces un ulterior incremento en la separación interiónica llevaría a un aumento de  $|J_{\ell, \ell+1}|$ , lo cual es carente de sentido físico.

De acuerdo a la reciente discusión, el Hamiltoniano que modela nuestro sistema es

$$H = 2 \sum_{i=1}^N \{ [J_1 - g_0(U_{i+1} - U_i)] \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \} + \hbar\omega [a^\dagger a + 1/2] \quad (3)$$

$J_1$  y  $J_2$  son las energías de intercambio a primeros y segundos vecinos, respectivamente;  $g_0$  es una medida de la interacción espín-red(fonón).  $a^\dagger$  es el operador de creación del único modo fonónico presente en el modelo y está caracterizado por la frecuencia  $\omega$  y vector de onda  $q = 2k_F = \pi$ . En lo que sigue mediremos la acción en unidades de  $\hbar$ , esto corresponde a hacer formalmente  $\hbar = 1$ .

A efecto de llevar el Hamiltoniano (3) a una forma apropiada, conviene expresar el desplazamiento  $U_\ell$  y el momento  $P_\ell$  del ión  $\ell$ -ésimo en términos de los "modos normales" de vibración de la red [2,3]

$$U_\ell = \sum_k \frac{\exp(ik \cdot \ell)}{\sqrt{2MN\omega_k}} \xi_k \quad P_\ell = i \sum_k \sqrt{\frac{2M\omega_k}{N}} \exp(-ik\ell) P_k$$

donde  $N$  es el número de sitios del anillo,  $M$  es la masa iónica,  $M\omega_0^2$  es la constante elástica de la red y  $\omega_k = 2\omega_0 |\sin(k/2)|$  es la frecuencia del modo fonónico con *pseudo*-momento  $k$ . Este cambio de variables respeta las reglas de conmutación canónica,  $[U_\ell, P_h] = i\delta_{\ell,h}$ , cumpliéndose  $[\xi_k, P_q] = i\delta_{k,q}$ .

Al escribir  $\xi_k = a_k + a_{-k}^\dagger$  y  $P_k = i(a_k^\dagger - a_{-k})/2$ , los operadores  $a_k$  y  $a_k^\dagger$  así definidos

satisfacen  $[a_k, a_q^\dagger] = \delta_{k,q}$ , mientras que el Hamiltoniano de la red toma la forma diagonal

$$H_{red} = \sum_k \omega_k \left[ P_k P_{-k} + \frac{1}{4} \xi_k \xi_{-k} \right] = \sum_k \omega_k \left[ a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right]$$

Como indicamos, sólo retendremos el modo fonónico<sup>1</sup>  $k = \pi$  en nuestro análisis; en vista de lo anterior omitiremos de aquí en adelante el subíndice de momento en las distintas expresiones, es decir,  $\omega_{k=\pi} = \omega$ ,  $\xi_{k=\pi} = \xi = a + a^\dagger$ ,  $P_{k=\pi} = p = i(a^\dagger - a)/2$ . Al limitar de este modo los grados de libertad fonónicos, la reciente expresión para  $H_{red}$  corresponde a la contribución ya incluida en relación (3).

Ahora los desplazamientos iónicos toman la forma  $U_\ell = (-1)^\ell \xi / \sqrt{2MN\omega}$ . Redefiniendo la constante de acoplamiento espín-red  $g = g_0 / \sqrt{2M\omega}$ , tenemos

$$-g_0(U_{\ell+1} - U_\ell) = 2g \xi (-1)^\ell / \sqrt{N}$$

expresión que luego reemplazaremos en la ecuación (3). Destacamos que el factor  $1/\sqrt{N}$ , el cual ha surgido en forma natural de nuestros desarrollos, es vital para poder comparar cúmulos de distinto tamaño; por tal razón no se ha asimilado dicho factor en la constante de acoplamiento  $g$ .

Este modo fonónico  $k = \pi$  se puede interpretar clásicamente como una distorsión de la red donde un sitio par, digamos  $2\ell$ , se aleja una "distancia"  $\xi$  del sitio a su izquierda,  $2\ell - 1$ , acercándose en igual magnitud al sitio a su derecha; de este modo,  $\xi$  resulta una genuina medida de la coordenada fonónica susceptible de describir un proceso de dimerización.

Por razones prácticas, cuya conveniencia será evidente en breve, escribiremos separadamente las contribuciones de espín y el término de interacción espín-red.

$$H_S = 2J_1 \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + 2J_2 \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (4)$$

$$H_{S-red} = \frac{2g}{\sqrt{N}} (a + a^\dagger) \sum_{i=1}^N (-)^i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} =: \frac{2g}{\sqrt{N}} (a + a^\dagger) \Lambda \quad (5)$$

<sup>1</sup>En lo que sigue consideramos unitaria la constante de la red de referencia y resevamos la letra  $a$  para denotar el operador de aniquilación.

El apóstrofe en la segunda sumatoria de la ecuación (4) indica que cada par de sitios segundos vecinos debe considerarse una sola vez. El proceso de diagonalización del Hamiltoniano total del sistema empezará considerando la parte de espín solamente. Este procedimiento nos brindará la posibilidad de verificar los resultados generales que obtengamos en el caso límite en que la interacción espín-red tiende a cero, situación en que el sistema está desacoplado.

## 2.2 Diagonalización del Hamiltoniano de Espín

Una manera de diagonalizar el Hamiltoniano de espín en el caso de un número par de sitios es acoplar alternadamente la mitad de ellos (p. ej. los espines en sitios impares) a un espín parcial  $\vec{S}'$  y la otra mitad a un espín parcial  $\vec{S}''$  para finalmente acoplar los dos así contruidos al operador de espín total  $\vec{S}$ ; los diversos estados resultantes se clasifican de acuerdo a la representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual pertinente. Concretamente, se construyen los operadores

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_3 + \vec{S}_5 + \vec{S}_7 + \dots \quad \vec{S}'' = \vec{S}_2 + \vec{S}_4 + \vec{S}_6 + \vec{S}_8 + \dots$$

y luego se combinan para formar  $\vec{S}_{Total} = \vec{S}' + \vec{S}'' = \vec{S}$ .

El Hamiltoniano de espín posee dos tipos distintos de simetría: una de ellas corresponde a la invarianza ante una *rotación rígida* de todos los espines, que está asociada al grupo  $SU_2$  que corresponde al  $\{exp(-i\vec{\phi} \cdot \vec{S}_{Total}) \mid \phi \leq \pi\}$ . Además tenemos una simetría geométrica,  $C_{N,v}$  asociada a la forma anular del cúmulo de  $N$  sitios. Así, el *grupo de simetría total* del sistema no deformado es  $C_{N,v} \otimes SU_2$ . Hacemos notar que los rótulos de representación irreducible de  $SU_2$  corresponden al número cuántico de espín total  $S$  que satisface  $(\vec{S}_{Total})^2 = S(S+1)$ .

### 2.2.1 Autovalores y Autofunciones para $N = 4$

Implementando el procedimiento recién descrito, se tiene para el caso de cuatro sitios  $\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_3$ ,  $\vec{S}'' = \vec{S}_2 + \vec{S}_4$  y  $\vec{S} = \vec{S}' + \vec{S}''$ . En términos de ellos el Hamiltoniano de

espín (4) deviene en [49]

$$H_S = (J_2 - J_1) \left[ (\vec{S}')^2 + (\vec{S}'')^2 - 3 \right] + J_1 \left[ (\vec{S})^2 - 3 \right] \quad (6)$$

Se verifica que  $H_S$  conmuta con los operadores  $(\vec{S})^2, (\vec{S}')^2, (\vec{S}'')^2$  y  $S_z$ ; por lo tanto, se puede elegir una base común de autofunciones. Los números cuánticos asociados a tales operadores de espín los denotaremos por  $S, S', S''$  y el índice de degeneración por  $m$ .

El artificio de introducir los operadores de espín  $\vec{S}'$  y  $\vec{S}''$  permite reinterpretar el problema original de cuatro sitios como uno de dos sitios *efectivos* equivalentes con espines  $\vec{S}'$  y  $\vec{S}''$ . Los autovalores de  $H_S$  se obtienen acoplando los espines individuales a los valores parciales  $S'$  y  $S''$ ; luego se combinan estos últimos al espín total  $S$  comprendido entre  $|S'' - S'|$  y  $|S' + S''|$ . Puesto que los espines individuales asociados a cada sitio son  $1/2$ , se sigue que  $S'$  y  $S''$  pueden tomar los valores 0 y 1.

La Tabla 1 muestra esquemáticamente el procedimiento descrito anteriormente, se incluyen las representaciones irreducibles (RI) del grupo de simetría total del sistema no deformado,  $C_{4v} \otimes SU_2$ , la degeneración de cada estado y la energía correspondiente. En dicha tabla se usa la nomenclatura de Tinkham [50] para clasificar las RIs de  $C_{4v}$ . Se puede verificar sin dificultad que el número de estados independientes es  $2^4 = 16$ , en concordancia con el hecho que la degeneración de cada espín individual es 2 y el número de sitios 4.

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

Tabla 1: Clasificación de los estados correspondientes al caso de cuatro sitios.

De acuerdo a la **Tabla 1**, y dado que hemos postulado  $J_1 > 0, J_2 > 0$ , se tiene que el estado fundamental pertenece al subespacio caracterizado por  $S = 0$ . Concretamente, las posibles RIs asociadas al estado base son:

- $A_1$  si  $J_2 > J_1$ : esto corresponde a acoplar en singletes los pares  $1 \leftrightarrow 3$  y  $2 \leftrightarrow 4$ .
- $B_1$  si  $J_1 > J_2$ : los espines rotulados por índice par acoplan ferromagnéticamente; lo mismo vale para los sitios impares: ( $S' = S'' = 1$ ). por último, estas sumas parciales se acoplan antiferromagnéticamente entre sí ( $S = 0$ ). Este caso es reminiscente del estado de Néel y presenta una correlación ferromagnética a segundos vecinos  $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 \rangle = \langle \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4 \rangle = 1/4$ .

Las autofunciones correspondientes a los posibles estados fundamentales referidos anteriormente se presentan en la **Tabla 2**, allí los estados propios de la proyección del operador de espín  $S_{z\ell}$  correspondientes a los autovalores  $\pm 1/2$  son representados por  $\uparrow_\ell$  y  $\downarrow_\ell$ , respectivamente.

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

**Tabla 2:** Autofunciones candidatas al estado fundamental del Hamiltoniano de espín y los números cuánticos asociados.

Verifiquemos que la asignación de RIs dadas en **Tabla 2** es correcta, para esto usemos una representación fermiónica de dichos estados, p. ej.

$$|A_1, S = 0\rangle = -\frac{1}{2} (a_{1\uparrow}^\dagger a_{3\downarrow}^\dagger - a_{1\downarrow}^\dagger a_{3\uparrow}^\dagger) (a_{2\uparrow}^\dagger a_{4\downarrow}^\dagger - a_{2\downarrow}^\dagger a_{4\uparrow}^\dagger) |0\rangle \quad (7)$$

donde  $a_{\ell\sigma}^\dagger$  es el operador fermiónico de creación de un espín  $\sigma$  en el sitio  $\ell$ , y  $|0\rangle$  es el estado vacío asociado. Apliquemos sobre el estado (7) la operación  $C_4 \in C_{4v}$  (rotación en  $90^\circ$ ), la cual permuta  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ; de acuerdo a relación (7) y el carácter anticonmutativo de los operadores  $a_{\ell\sigma}^\dagger$ , concluimos que  $C_4|A_1, S = 0\rangle = +|A_1, S = 0\rangle$ . Ahora apliquemos la reflexión  $\sigma_v \in C_{4v}$  al estado descrito por (7), tal plano intercambia

los sitios 2 y 4; se constata (usando nuevamente el carácter fermiónico de los  $a_{\ell\sigma}^\dagger$ ) que  $\sigma_v|A_1, S=0\rangle = +|A_1, S=0\rangle$ . Dado que  $C_4$  y  $\sigma_v$  engendran  $C_{4v}$ , se tiene que la función  $|A_1, S=0\rangle$  es efectivamente base de la RI  $A_1$  de  $C_{4v}$ . De igual modo se verifica que los autovalores de  $C_4$  y  $\sigma_v$  al actuar sobre la función base  $|B_1, S=0\rangle$ , son  $-1$  y  $+1$ , respectivamente, lo que concuerda con los caracteres asociados a la respectiva RI.

En el caso  $J_1 = J_2$  la interacción deviene en una suerte de frustración ya que se pierde sentido el concepto de "segundos vecinos" y la simetría geométrica del cúmulo se incrementa, siendo ahora la tetraédrica ( $T_d$ ); posteriormente volveremos sobre este caso en detalle.

### 2.2.2 Autovalores y Autofunciones para $N = 6$

El caso del anillo de seis sitios se trata de manera análoga, ahora los espines que se acoplan inicialmente son

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_3 + \vec{S}_5, \quad \vec{S}'' = \vec{S}_2 + \vec{S}_4 + \vec{S}_6$$

para luego acoplarlos al espín total  $\vec{S}$ . En el presente caso se tiene para los espines parciales  $S' = 1/2, 3/2$ ;  $S'' = 1/2$  y  $3/2$ . En el caso  $S' = 3/2$  tenemos sólo la degeneración  $2S' + 1 = 4$  asociada con las distintas componentes de  $S'_z$ . En cambio para  $S' = 1/2$  tenemos dos fuentes de degeneración: la primera corresponde a las distintas componentes de  $S'_z$ ,  $2S' + 1 = 2$ ; la otra fuente de degeneración está asociada con las distintas alternativas para acoplar tres espines  $1/2$  al valor total  $1/2$ ; existen dos alternativas linealmente independientes (l.i.):

$$(\uparrow_1\downarrow_3 - \downarrow_1\uparrow_3)\uparrow_5 \quad \text{y} \quad \uparrow_1(\uparrow_3\downarrow_5 - \downarrow_3\uparrow_5)$$

así, el número total de estados l.i. para  $S' = 1/2$  es 4; lo mismo vale para  $S''$ .

El caso  $S' = 1/2, S'' = 3/2$  debe tratarse en conjunto con la situación inversa,  $S' = 3/2, S'' = 1/2$ , lo que lleva a un total de  $4 \times 4 + 4 \times 4 = 32$  estados l.i.. De éstos, tenemos  $4 \times 3 = 12$  estados con espín total  $S = 1$  y  $4 \times 5 = 20$  estados con  $S = 2$ ; el factor  $2S + 1$  describe la degeneración de espín. El factor 4 se refiere a la parte espacial en ambos casos

(es decir, hay 4 funciones l.i. con un mismo valor de  $S_{Total}, m_{Total}$ ); estas 4 funciones dan origen a un espacio cuatridimensional, el cual puede ser descompuesto en RIs de  $C_{6v}$ . Para implementar esto último e indicar la forma explícita de las funciones bases de estas RIs de  $C_{6v}$ , conviene usar el método de los "Proyectores" [51]; se tiene,

$$P^{(\mu)} = \frac{n_{\mu}}{\gamma} \sum_{g \in G} [\chi^{\mu}(g)]^* \mathcal{O}(g) \quad (8)$$

donde  $P^{(\mu)}$  es el proyector sobre la RI " $\mu$ " del grupo  $G$ ,  $n_{\mu}$  es la dimensión de tal RI,  $\gamma$  es el número de elementos del grupo  $G$ ,  $[\chi^{\mu}(g)]^*$  es el complejo conjugado del carácter asociado con la RI  $\mu$  y el elemento  $g \in G$ ; por último,  $\mathcal{O}(g)$  es la representación de la operación geométrica  $g$  en el espacio de funciones espinoriales.

El caso  $S' = S'' = 1/2$  lleva a un total de  $4 \times 4 = 16$  estados l.i.; de ellos hay  $4 \times 1 = 4$  estados de espín total  $S = 0$ , y  $4 \times 3 = 12$  estados con  $S = 1$ . Nuevamente el factor  $2S + 1$  describe la degeneración de espín y el factor 4 se refiere a la parte espacial. Mediante estas 4 funciones l.i. construimos RIs de  $C_{6v}$ .

El caso  $S' = S'' = 3/2$  sólo conlleva degeneración de espín, habiendo un sólo estado para  $S_{Total}, m_{Total}$  fijos; tal estado está asociado con una particular RI unidimensional de  $C_{6v}$ . Obviamente el presente caso ( $S' = S'' = 3/2$ ) da lugar a estados con espín total  $S = 0, 1, 2, 3$ .

La **Tabla 3** muestra las distintas combinaciones posibles y la RI a que corresponden; se verifica que el número de funciones l.i. recientemente analizado es coincidente con lo indicado en dicha tabla (recuérdese que las RIs  $A_1, A_2, B_1$  y  $B_2$  de  $C_{6v}$  son unidimensionales, mientras que las RIs  $E_1$  y  $E_2$  son bidimensionales; la degeneración de espín es  $2S + 1$ ).

$S'$	$S''$	$S$	RI's de $C_{6v}$
1/2	1/2	0	$A_1 + B_1 + E_2$
3/2	3/2	0	$A_1$
1/2	1/2	1	$A_2 + B_2 + E_1$
1/2	3/2	1	$E_1 + E_2$
3/2	3/2	1	$B_2$
1/2	3/2	2	$E_1 + E_2$
3/2	3/2	2	$A_1$
3/2	3/2	3	$B_2$

**Tabla 3** Constitución y clasificación de los estados correspondientes al caso de seis sitios.

El estado fundamental del sistema de seis sitios corresponde a la representación unidimensional  $[A_1, S = 0]$  en el caso  $0 < 2J_2 < J_1$  y a la representación unidimensional  $[B_1, S = 0]$  en el caso  $0 < J_1 < 2J_2$  [52]. Para  $2J_2 = J_1 > 0$  el estado fundamental es degenerado y corresponde a la condición de frustración de la interacción antiferromagnética [53].

En el presente caso,  $N = 6$ , ya no son “buenos números cuánticos”  $S'$  y  $S''$  pues el Hamiltoniano de espín los mezcla. Los “buenos números cuánticos” son  $S_{Total}, m_{Total}$  y el índice de RI,  $\Gamma$ . Según esta discusión y la **Tabla 3**, el estado base para la RI  $[A_1, S = 0]$  se obtiene diagonalizando una matriz  $2 \times 2$  asociada con los estados  $|A_1, (1/2)^2, S = 0\rangle$  y  $|A_1, (3/2)^2, S = 0\rangle$ . Para la RI  $[B_1, S = 0]$  sólo hay una función base:  $|B_1, (1/2)^2, S = 0\rangle$ . Las funciones bases asociadas al estado fundamental se muestran en la **Tabla 4**.

Caracterización	autofunción
$ A_1, (1/2)^2, S = 0\rangle$	$\sqrt{2}[K_1 + K_2 + 2K_d]/3$
$ A_1, (3/2)^2, S = 0\rangle$	$\sqrt{2}[K_1 + K_2 - K_d]/3$
$ B_1, (1/2)^2, S = 0\rangle$	$\sqrt{2/3}[K_1 - K_2]$

**Tabla 4:** Funciones bases para el estado fundamental de  $H_S$  para el sistema de seis sitios.

en esta tabla se ha usado la notación simplificatoria

$$\begin{aligned} K_1 &= \sqrt{1/8}[\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2][\uparrow_3\downarrow_4 - \downarrow_3\uparrow_4][\uparrow_5\downarrow_6 - \downarrow_5\uparrow_6] \\ K_2 &= \sqrt{1/8}[\uparrow_2\downarrow_3 - \downarrow_2\uparrow_3][\uparrow_4\downarrow_5 - \downarrow_4\uparrow_5][\uparrow_6\downarrow_1 - \downarrow_6\uparrow_1] \\ K_d &= \sqrt{1/8}[\uparrow_1\downarrow_4 - \downarrow_1\uparrow_4][\uparrow_2\downarrow_5 - \downarrow_2\uparrow_5][\uparrow_3\downarrow_6 - \downarrow_3\uparrow_6] \end{aligned}$$

$K_1$  y  $K_2$  son los estados enlazantes a sitios contiguos;  $K_d$  representa el estado que enlaza sitios de la diagonal del hexágono. Ellos reciben el nombre de estados de Kekulé.

Verifiquemos ahora que las funciones de **Tabla 4** pertenecen a las RIs allí indicadas; de hecho, ellas son producto de estados tipo "singlete" donde dos espines  $1/2$  aparecen acoplados a un espín total nulo:  $[\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow]$ .

Por otro lado, en lo que respecta a las RIs del grupo geométrico  $C_{6v}$ , tenemos para la operación de rotación en  $60^\circ$   $C_6K_d = K_d$ ,  $C_6K_1 = K_2$  y  $C_6K_2 = K_1$ ; estas últimas igualdades aseguran que el autovalor de  $C_6$  es  $+1$  para las funciones bases rotuladas por  $A_1$  y  $-1$  para las funciones bases rotuladas por  $B_1$ . Finalmente, el plano-espejo  $\sigma_d$  que pasa por los sitios 1 y 4 tiene por efecto intercambiar los sitios  $2 \leftrightarrow 6$ ,  $3 \leftrightarrow 5$ ; esto último asegura que  $\sigma_dK_1 = K_2$  y viceversa; además  $\sigma_dK_d = K_d$ . Así,  $\sigma_d = +1$  para la RI  $A_1$ , y  $\sigma_d = -1$  para la RI  $B_1$ . Estas relaciones concuerdan con los caracteres de  $C_6$  y  $\sigma_d$  para las RIs  $A_1$  y  $B_1$  de  $C_{6v}$  (esto, en la notación de Tinkham). Como  $C_6$  y  $\sigma_d$  engendran el grupo completo  $C_{6v}$ , concluimos que es correcta la asignación de RIs dadas en la **Tabla 4**.

Como se dijo recientemente, la energía fundamental de la parte de espín proviene de diagonalizar a una matriz  $2 \times 2$  para la RI  $[A_1, S = 0]$ , la cual toma la forma

$$H_S[A_1, S = 0] = \begin{pmatrix} J_1 - 3J_2 & -2J_1 \\ -2J_1 & -5J_1 + 3J_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

al ordenar la base como  $\{|A_1, (1/2)^2, S = 0\rangle; |A_1, (3/2)^2, S = 0\rangle\}$ . Para la RI  $[B_1, S = 0]$  la energía asociada con la única función base,  $|B_1, (1/2)^2, S = 0\rangle$ , es  $-3(J_1 + J_2)$ .

Hechas las anteriores consideraciones acerca de las características del Hamiltoniano de espín para los casos de cuatro y seis sitios, en particular las referidas al estado fundamental del sistema, estamos en condiciones de considerar el efecto del acoplamiento espín-red.

### 2.3 El Acoplamiento Espín-Red

La factorización del Hamiltoniano  $H_{S-red}$  en términos del operador de posición  $a + a^\dagger$  y el operador netamente de espín  $\Lambda$ , contenida en la expresión a la derecha de ecuación (5), tiene consecuencias interesantes. En efecto, tanto el operador fonónico  $a^\dagger$  como el operador  $\Lambda$  pertenecen a la RI  $[B_1, S = 0]$ , de modo que la interacción  $H_{S-red}$  como un todo pertenece a la RI  $[A_1, S = 0]$ ; lo último vale tanto para 4 como para 6 sitios. Por otro lado,  $\Lambda$  mezcla los estados de espín de las RIs  $[A_1, S = 0]$  y  $[B_1, S = 0]$ , es decir, los estados que compiten por la energía fundamental del sistema. De este modo, la energía base del sistema será siempre menor que la energía fundamental de la parte de espín.

A continuación argumentaremos porque la interacción espín-red nos lleva, tanto para 4 como para 6 sitios, a un estado base en el subespacio  $[A_1, S = 0] \oplus [B_1, S = 0]$ . Empecemos por notar que  $H_{S-red}$  preserva el carácter antiferromagnético (esto es  $S = 0$ ) del estado base pues  $J_{\ell, \ell+v} > 0$ . Para 4 sitios tenemos, de acuerdo a **Tabla 1**, que el subespacio de espín cero corresponde justamente a  $[A_1, S = 0] \oplus [B_1, S = 0]$ . Para 6 sitios se tiene, según **Tabla 3**, que el estado  $[E_2, S = 0]$  es un posible competidor respecto a la energía fundamental; no obstante, el producto Kröneker [51] entre las RIs  $[B_1, S = 0]$  (asociada con  $\Lambda$ ) y  $[E_2, S = 0]$  lleva a  $[E_1, S = 0]$ , la cual está excluida de los estados posibles del sistema (ver **Tabla 3**); de este modo vemos que la interacción espín-red no modifica los estados  $[E_2, S = 0]$ . Así pues, la energía asociada a tal RI permanece inalterada, tomando el valor  $E([E_2, S = 0]) = -(J_1 + 3J_2) > E([B_1, S = 0]) = -3(J_1 + J_2)$ , lo cual excluye la RI  $E[E_2, S = 0]$  como candidata al estado base.

Mediante una detallada consideración del efecto que tiene la interacción  $\Lambda$  sobre los estados de espín de las **tablas 2 y 4** obtenemos expresiones matriciales para el Hamiltoniano

total del sistema  $H = H_S + H_{S-red} + H_{red}$ .

Para el caso de cuatro sitios, al ordenar la base según la Tabla 2 tenemos la matriz  $2 \times 2$ ,

$$H = \left\{ C + \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \right\} \mathbb{I} + \begin{pmatrix} \Delta/2 & -\sqrt{3}g(a + a^\dagger) \\ -\sqrt{3}g(a + a^\dagger) & -\Delta/2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

siendo  $C = -(2J_1 + J_2)$ ,  $\mathbb{I}$  la matriz identidad y  $\Delta = E_{A_1} - E_{B_1} = 4(J_1 - J_2)$ .

En el caso de seis sitios con la base ordenada de acuerdo a la Tabla 4 y la definición  $C = -3(J_1 + J_2)$ , se tiene

$$H = \left\{ C + \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \right\} \mathbb{I} + \begin{pmatrix} 4J_1 & -2J_1 & -2g(a + a^\dagger) \\ -2J_1 & -2J_1 + 6J_2 & -2g(a + a^\dagger) \\ -2g(a + a^\dagger) & -2g(a + a^\dagger) & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

La diagonalización exacta de estos Hamiltonianos es posible y se efectuará posteriormente. Como etapa previa para acercarnos a la comprensión cualitativa de la física del sistema, consideraremos el caso particular de interacción frustrada en la siguiente sección. En la subsiguiente analizaremos sistema en términos semi-clásicos mediante la aproximación adiabática.

## 2.4 Competencia entre las Interacciones

En esta sección estudiaremos el efecto que tiene sobre el sistema el caso donde se frustra el antiferromagnetismo tipo "Néel". En términos generales esto se debe al hecho que un orden "antiferro" a primeros vecinos ( $J_1$  positivo y "grande") da lugar a un orden ferromagnético a segundos vecinos (es decir  $\langle \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+2} \rangle > 0$ ). No obstante, si  $J_2$  es apreciable debería tenerse un orden "antiferro" a segundos vecinos ( $\langle \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+2} \rangle < 0$ ).

De este modo vemos que existe una competencia entre las interacciones a primeros y segundos vecinos. En el caso general ( $N > 4$ ,  $N$  par) se cumple que:

- Si  $J_1 > 2J_2$  existe un orden ferromagnético a segundos vecinos.

- Si  $2J_2 > J_1$  se da un orden antiferromagnético a segundos vecinos.

En el caso límite  $J_1 = 2J_2$  se habla de “frustración” del antiferromagnetismo, teniéndose un estado base dimerizado y doblemente degenerado [53]. Por otra parte, para  $N$  impar siempre está frustrado el orden antiferromagnético tipo Néel, al menos en un punto. Para un anillo de 4 espines la condición de frustración es  $J_1 = J_2$ , como se verá a continuación.

### 2.4.1 Caso de Cuatro Sitios

Para un cúmulo de cuatro sitios y  $J_1 = J_2$  el sistema adquiere la topología de un tetraedro. Lo último conlleva a una frustración del orden antiferromagnético, hecho que puede visualizarse geoméricamente del siguiente modo: consideremos una cara del tetraedro, donde los tres vértices son primeros vecinos entre sí, intentemos establecer un orden magnético tipo “Néel”. Disponemos el espín de un vértice en estado  $\uparrow$ , de modo que un segundo vértice debe disponerse en estado  $\downarrow$ , ¿pero cómo disponemos el espín del tercer vértice? si lo disponemos  $\uparrow$  estamos frustrando la interacción antiferro  $1 \leftrightarrow 3$ ; en cambio, si lo disponemos  $\downarrow$  estamos frustrando la interacción antiferro  $2 \leftrightarrow 3$ .

Si  $J_1 = J_2$  el parámetro  $\Delta$  es nulo, de modo que el término diagonal de la parte de interacción en el Hamiltoniano dado por la ecuación (10) desaparece. La diagonalización no reviste dificultades, basta definir

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|A_1\rangle + |B_1\rangle] ; \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|A_1\rangle - |B_1\rangle]$$

y el Hamiltoniano (10) en la nueva base deviene en la forma desacoplada

$$H = \sum_{\alpha=1,2} \left\{ C + \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) + (-)^\alpha \sqrt{3}g(a + a^\dagger) \right\} |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (12)$$

Cada término en esta suma corresponde a un oscilador armónico simple. Con la representación de coordenadas en mente verificamos que cada oscilador está desplazado de la posición de equilibrio natural  $a + a^\dagger \rightarrow \xi = 0$ . Llevar la parte fonónica a la forma canónica<sup>2</sup> requiere bajar la energía  $C$  a  $C - 3g^2/\omega$  y desplazar los operadores correspondientes a la parte fonónica  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) en la magnitud  $(-)^{\alpha} \sqrt{3}g/\omega$ ; esto lleva a los

<sup>2</sup>En la representación de coordenadas el proceso corresponde a “completar el cuadrado”.

nuevos operadores de creación fonónicos

$$a_1^\dagger = a^\dagger - \sqrt{3}g/\omega \qquad a_2^\dagger = a^\dagger + \sqrt{3}g/\omega$$

Cada modo fonónico tiene un vacío asociado,  $a_\alpha|0\rangle_\alpha = 0$ , obtenido mediante una traslación del vacío original.

Los autoestados del sistema corresponden al producto del estado de espín  $|\alpha\rangle$  y el fonónico

$$|n, \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\alpha\rangle \otimes (a_\alpha^\dagger)^n |0\rangle_\alpha \qquad \alpha = 1, 2$$

las autoenergías asociadas están dadas por

$$E_{n, \alpha} = C - 3g^2/\omega + \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \qquad (13)$$

Los estados del sistema obtenidos de la solución cuántica muestran la existencia de deformaciones permanentes de la red, cuya magnitud es el doble del desplazamiento necesario aplicar al operador fonónico para llevar el Hamiltoniano fonónico a la forma canónica. Más exactamente, puesto que la amplitud del modo fonónico es  $\xi = a + a^\dagger = a_\alpha + a_\alpha^\dagger$ , los desplazamientos permanentes están dados por  $\langle n, \alpha | \xi | n, \alpha \rangle = -2\sqrt{3}(-)^\alpha g/\omega$  para los estados  $\alpha = 1, 2$ .

Notemos que la independencia del índice  $\alpha$  a la derecha del signo igual en (13) da cuenta de la degeneración del sistema. Esta degeneración lleva a un tiempo de *vida media* infinito de los estados, lo que reafirma el carácter permanente de las deformaciones. Volveremos sobre esta consideración luego que presentemos el análisis adiabático del sistema.

#### 2.4.2 Caso de Seis Sitios

Como indicamos anteriormente, en este caso la condición de frustración corresponde a  $J_1 = 2J_2$ . De hecho, al sustituir esta condición en el Hamiltoniano de espín asociado a la RI  $A_1$ , relación (9), concluimos que el estado base de tal RI se degenera con el estado  $B_1$ , teniéndose una energía de espín  $-9/2J_1$  (está implícito que estamos trabajando en el subespacio  $S = 0$ ). La energía de excitación asociado con  $A_1$  es bastante alta,  $5J_1$ ;

esto último permite aproximar nuestro Hamiltoniano eliminando el estado espinorial excitado perteneciente a la RI  $A_1$ . Para tal efecto definamos

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} [ |A_1, (1/2)^2, S=0\rangle + 2|A_1, (3/2)^2, S=0\rangle ], \quad |2\rangle = |B_1, (1/2)^2, S=0\rangle$$

donde  $|1\rangle$  es el estado base de la RI  $A_1$ . Lo anterior, omitiendo constantes aditivas espúreas, nos lleva al Hamiltoniano aproximado

$$H = \hbar\omega a^\dagger a \mathbb{I} - \frac{6}{\sqrt{5}} g (a + a^\dagger) [|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|] \quad (14)$$

efectuamos el cambio de base

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u\rangle + |v\rangle), \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|u\rangle - |v\rangle),$$

con las definiciones

$$a_1^\dagger = a^\dagger - \frac{6}{\sqrt{5}} g / \omega, \quad a_2^\dagger = a^\dagger + \frac{6}{\sqrt{5}} g / \omega$$

se obtiene el Hamiltoniano

$$H = Constante + \hbar\omega [ a_1^\dagger a_1 |u\rangle\langle u| + a_2^\dagger a_2 |v\rangle\langle v| ] \quad (15)$$

De acuerdo a esta expresión los estados de espín  $|u\rangle$ ,  $|v\rangle$  son estacionarios. Cada uno de estos estados espinoriales está acoplado con un oscilador armónico simple desplazado en  $\pm 6g/\sqrt{5}\omega$  respecto al modo fonónico original. Los estados  $|u\rangle$  y  $|v\rangle$  son degenerados en energía. El estado espinorial  $|v\rangle$  está asociado a la configuración de Kekulé donde se han dimerizado los enlaces  $1 \leftrightarrow 2$ ,  $3 \leftrightarrow 4$  y  $5 \leftrightarrow 6$ ; mientras que el estado espinorial  $|u\rangle$  está asociado con la dimerización complementaria. Dado el carácter estacionario de estos dos estados tenemos que las deformaciones de los enlaces del hexágono son *permanentes*, en contraposición a lo que ocurre con las tradicionales configuraciones de Kekulé del benceno, entre las cuales existe *resonancia química*.

## 2.5 La Aproximación Adiabática

En el estudio mecánico cuántico de un sistema de electrones en interacción con la red se aproxima a menudo teniendo en cuenta que la masa de los electrones es mucho menor que

la de los iones que constituyen la red, de modo que para ciertos regímenes es razonable omitir, en una primera aproximación, el movimiento de los iones y resolver el problema electrónico en la red iónica "congelada". Bajo tales consideraciones la estructura de la red (caracterizada clásicamente por la posición de los iones) aparece paramétricamente en la solución del problema electrónico. *A posteriori* puede introducirse la dinámica de los iones usando como *potencial efectivo* para las coordenadas iónicas las autoenergías del problema electrónico previamente resuelto. Concretamente, llamando  $E_n$  a las autoenergías electrónicas, entonces el "potencial efectivo" de los iones (más conocido como "potencial adiabático") es:  $V_n(\{U_\ell\}) = E_n(\{U_\ell\})$ .

La aproximación referida a los iones respecto de los electrones es perfectamente aplicable a nuestros espines si el tiempo de vibración de la red es mucho mayor que el tiempo que caracteriza la dinámica de los espines. Aceptando lo anterior, procedemos a descartar la energía cinética del Hamiltoniano fonónico y resolveremos el problema de los espines en el campo de potencial estático generado por la red inmóvil. Recordemos que el operador de posición es  $\xi = a + a^\dagger$  y el operador momentum es  $p = (a - a^\dagger)/2i$ . Así, el Hamiltoniano fonónico  $\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$  se convierte en  $\omega(p^2 + \xi^2/4)$ .

Considerando sólo el término elástico  $\omega\xi^2/4$  de la energía fonónica en el Hamiltoniano, procedemos a su diagonalización, ello nos conduce a las autoenergías  $E_n$  que dependen paramétricamente de la variable clásica de posición  $\xi$ . Estas autoenergías son las energías potenciales  $V_n(\xi) = E_n$  que luego permiten restablecer el *status* cuántico de la dinámica iónica en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer a través del Hamiltoniano

$$H_{BO,n} = H_{kin} + V_n(\xi) = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + V_n(\xi), \quad (16)$$

$M = 1/2\omega$  es la "masa efectiva" asociada a la variable de posición  $\xi$ . Este *modus operandi* permite incorporar características mecánico cuánticas específicas tales como energías de punto cero, efecto túnel y una cota inferior para el estado fundamental del Hamiltoniano exacto de acuerdo al teorema de Brattsév [54].

En particular, la forma del potencial adiabático provee información cualitativa acerca del estado de la red, en tal sentido resultan de interés sus puntos extremales. Además anticipa características cualitativas globales del sistema *espín-red* que se obtendrán de

manera exacta cuando se considere explícitamente el carácter cuántico de los grados de libertad fonónicos, o bien, se obtengan de manera aproximada cuando se restablezca dicho carácter en el esquema aproximativo de Born–Oppenheimer.

Para concretar el procedimiento delineado empezaremos considerando explícitamente el caso de cuatro sitios que, a diferencia del de seis, permite un tratamiento que brinda expresiones algebraicas cerradas. Puesto que nos interesa establecer la relación entre el caso de cuatro y seis sitios mantendremos los mismos parámetros en ambos casos. Para este efecto es esencial el factor  $1/\sqrt{N}$  en el Hamiltoniano  $H_{S-red}$ , relación (5), pues gracias a él, es legítimo comparar cúmulos de distinto tamaño, pero con iguales valores de los parámetros  $g$ ,  $J_v$  y  $\omega$ .

Introduciendo la nueva variable de posición  $X = g\xi/2$  y el parámetro  $D = 2g^2/N\omega$ , obtenemos las autoenergías del sistema de espines que constituirán los potenciales adiabáticos. Según veremos, el potencial adiabático del estado base (espinorial) describirá razonablemente bien el comportamiento del sistema total, al menos en lo que respecta al estado fundamental y los primeros niveles excitados.

En términos generales la aproximación adiabática funciona bien si los tiempos característicos de la dinámica espinorial son mucho menores que el período de vibración de la red, *grosso modo* ello corresponde a la condición  $\omega \ll J_1, J_2$ .

### 2.5.1 Caso de Cuatro Sitios

En este caso el Hamiltoniano está dado por la ecuación (10), una vez hecha la sustitución del operador  $a + a^\dagger$  por la variable clásica  $2X/g$ . Puesto que se trata de una matriz de  $2 \times 2$ , el proceso de diagonalización conduce a dos energías  $E_\eta = V_\eta(X)$ , con  $\eta = \pm$ ; como hemos dicho, ellas constituirán los potenciales adiabáticos para el movimiento de los iones una vez que se restablezca su carácter cuántico. El par de energías está dado por

$$V_\pm(X) = C + \frac{1}{2D}X^2 \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 48X^2}. \quad (17)$$

Ambos potenciales son simétricos respecto a  $X = 0$  y se cumple que  $V_\pm(0) = C \pm |\Delta|/2$ . Puesto que sólo interesa la *variación* de la energía potencial, la constante aditiva  $C$  es

irrelevante y, en lo sucesivo, se omitirá.

La forma de ambos potenciales es simple,  $V_+(X)$  tiene un único mínimo en  $X = 0$ , ubicado por encima de  $V_-(0)$  y crece sin límite a medida que lo hace  $|X|$ . Como luego se indicará, este potencial no siempre tiene demasiada relevancia física, al menos en lo que concierne al estado fundamental y primeros estados excitados del sistema.

El potencial adiabático inferior  $V_-(X)$ , por su parte, presenta una estructura más atractiva desde el punto de vista físico, en cuanto a brindar la posibilidad de describir un sistema con dos estados distorsionados. En efecto, dependiendo de los parámetros  $D$  y  $\Delta$  pueden ocurrir dos situaciones radicalmente diferentes que surgen según  $D$  sea menor o mayor que el valor crítico dado por  $D_{cr} = |\Delta|/24$ . Se verifica sin dificultad que:

1. Si  $D < D_{cr}$ , el potencial inferior,  $V_-(X)$ , presenta un mínimo absoluto en  $X = 0$  y crece monótonamente con  $|X|$ . Este crecimiento es tanto más abrupto mientras más pequeño sea  $\Delta$ . La curvatura de  $V_-(X)$  es menor que la correspondiente al caso sin acoplamiento espín-fonón, lo que nos indica que existe un suavizamiento del modo fonónico a medida que se incrementa  $D$ .
2. Si  $D > D_{cr}$  el potencial  $V_-(X)$  tiene un máximo relativo en  $X = 0$  y dos mínimos simétricos ubicados en

$$\pm X_M = \pm \sqrt{12(D^2 - D_{cr}^2)}, \quad (18)$$

para  $|X| > X_M$  el potencial crece sin límite.

Esta situación de dos mínimos es la que sustenta la posibilidad de una distorsión de la red. El análisis del potencial adiabático en su marco semiclásico nos permite cuantificar la magnitud de la distorsión de Peierls en  $X_M$ .

Cada mínimo representa un particular estado dimerizado, p. ej.,  $+X_M$  corresponde a una dimerización entre los sitios  $2\ell \leftrightarrow 2\ell + 1$ , mientras que  $-X_M$  a una entre los sitios  $2\ell - 1 \leftrightarrow 2\ell$ .

Tenemos entonces que el potencial adiabático  $V_-(X)$  da cuenta de un quiebre de simetría de inversión,  $X \rightarrow -X$ , cuando  $D$  supera el valor  $D_{cr}$ . En el presente modelo dicho quiebre puede ser conseguido de diferentes maneras, a saber:

1. Con  $\Delta = 4(J_1 - J_2)$  fijo, mediante

- (a) El aumento de la interacción espín-fonón,  $g$ , a frecuencia fija.
- (b) Bajando la frecuencia fonónica  $\omega$ , para  $g$  fijo.

La interpretación física de ambas posibilidades es sencilla. En efecto, puesto que la interacción  $g$  es la causante de la distorsión, resulta natural que la distorsión se vea fomentada por el aumento de  $g$ . Por otra parte, debido a que  $\omega$  es una medida de la *dureza* de la red, también es natural que si disminuye la frecuencia la distorsión se vea fomentada. Un sistema con interacción elástica *blanda* se deforma más fácilmente que uno *duro*.

2. Disminuyendo  $\Delta$  con  $D = 2g^2/N\omega$  fijo.

Por otro lado, el alto de la barrera de potencial que separa los dos mínimos de  $V_{Ad}(X)$  vale

$$W_{Ad} \equiv V_-(0) - V_-(X_M) = \frac{6}{D}(D - D_{cr})^2.$$

Así pues, la "barrera adiabática" se incrementa cuando  $D$  crece, o bien cuando  $\Delta$  decrece, siendo máxima para  $\Delta = 0$  (caso frustrado). En esta última situación el potencial adiabático muestra una forma de cuña en el máximo local  $X = 0$ . El incremento de la barrera adiabática para  $\Delta = 0$  es consistente con el hecho que el caso frustrado lleva a distorsiones de *vida media infinita*, de modo que en un tratamiento exacto, la barrera adiabática debería ser *impenetrable*.

El caso de interacción frustrada  $J_1 = J_2$ , analizado exactamente en la sección anterior, nos lleva efectivamente a la situación de parábolas desplazadas; en efecto, para  $\Delta = 0$  se tiene

$$V(X) = C + \frac{1}{2D}X^2 - 2\sqrt{3}|X| = C - 6D + \frac{(|X| - 2\sqrt{3}D)^2}{2D}$$

El potencial adiabático para un sistema de cuatro sitios queda completamente definido por los parámetros  $D$  y  $\Delta$ . Entonces la región  $D < D_{cr}$  del espacio de parámetros corresponde a la fase no distorsionada (con simetría de inversión). Por otra parte, si  $D > D_{cr}$  el sistema puede estar en uno de los dos mínimos y la preexistente simetría de inversión desaparece dando lugar a la dimerización del sistema. La Fig. A02 muestra

$V_-(X)$  para ocho valores de la razón  $D/D_{cr}$ ; allí a cada potencial se le ha restado su valor en  $X = 0$ .

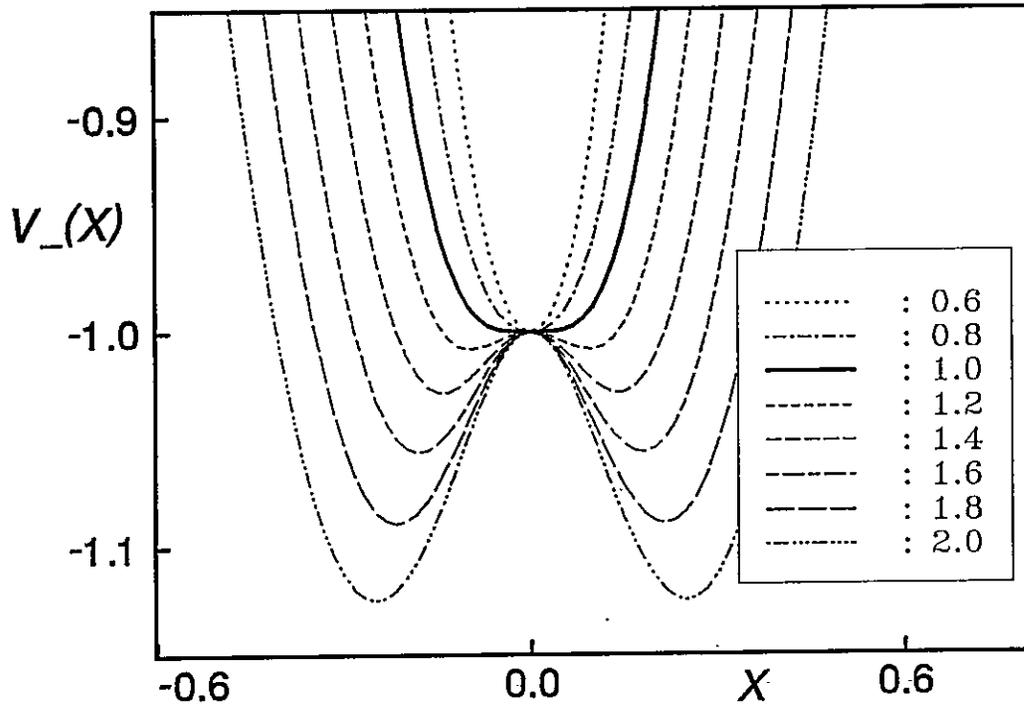


Fig. A02 Potencial inferior para diferentes valores de  $D/D_{cr}$ .

Esta transición estructural definida por  $D_{cr}$  es de segundo orden, hecho que puede constatarse al considerar que cerca del punto de transición el parámetro de distorsión  $X$  toma valores tan pequeños como se quiera, de modo que un desarrollo en serie de potencias de  $X$  es legítimo; omitiendo el término constante se tiene que los primeros términos de la serie son

$$V_-(X) = \frac{1}{2} \left( \frac{D_{cr} - D}{D} \right) \frac{X^2}{D_{cr}^2} + \frac{1}{4!} \frac{X^4}{D_{cr}^3} + \dots \quad (19)$$

Esta expresión muestra claramente el cambio de signo del coeficiente del término cuadrático en un entorno de  $D_{cr}$ . En particular, para  $D = D_{cr}$  tal término desaparece.

Un hecho digno de notar incidentalmente es que la expansión del potencial adiabático es análoga a la del potencial termodinámico propuesta por Landau [15] para describir una transición de fase de segundo orden. Esto se pone en evidencia al identificar  $X$  como el *parámetro de orden* del sistema. De hecho, cuando  $X = 0$  el sistema está "desordenado"

y en una fase de alta simetría (persisten las simetrías de inversión y translación de la red original). En cambio, si  $X \neq 0$  el sistema se “desordena” y se pierden las simetrías de inversión y translación originales; en particular, *se duplica el período de la red*.

De este modo la correspondencia formal entre el sistema termodinámico de Landau y nuestro caso es parámetro de orden  $= \eta \leftrightarrow X$  y temperatura  $= T \leftrightarrow 1/D$ .

El potencial adiabático  $V_+(X)$  describe estados espinoriales excitados; sin embargo, tal descripción no resulta en general muy buena pues, como se verá más adelante, los niveles de energía asociados con el potencial adiabático superior  $V_+(X)$  se acoplan a los niveles vecinos provenientes del potencial adiabático inferior  $V_-(X)$ .

La dificultad mencionada no se presenta con  $V_-(X)$ , al menos para los estados de baja energía, bajo la condición que la aproximación adiabática sea aceptable.<sup>3</sup> De hecho, en tal caso, estos estados están muy por debajo del mínimo del potencial adiabático superior.

Para concluir esta subsección recordemos que pierde sentido físico nuestro modelo cuando ocurren distorsiones de la red extremadamente grandes; es decir, si  $J_{\ell, \ell+1} < 0$ . En el presente caso (aproximación adiabática para cuatro sitios) tal condición se obtiene imponiendo  $X_M = J_1$  y luego sustituyendo en la expresión (18). El procedimiento lleva a una cota superior para  $D$ :

$$D < D_{\text{máx}} = \frac{1}{6} \sqrt{4J_1^2 - 2J_1J_2 + J_2^2}. \quad (20)$$

### 2.5.2 Caso de Seis Sitios

En este caso los potenciales adiabáticos se obtienen de la diagonalización de la matriz  $3 \times 3$  dada por la ecuación (11), luego de reemplazar allí el operador  $g(a + a^\dagger)/2$  por la variable clásica  $X$ . En este caso se necesitan tres parámetros para describir estos potenciales; ellos son  $J_1$ ,  $J_2$  y  $D = g^2/3\omega$ . Usaremos nuevamente el parámetro auxiliar  $\Delta = 4(J_1 - J_2)$ . Por comodidad eliminaremos la constante aditiva  $4J_1$ . De este modo,

<sup>3</sup>Esto corresponde a  $\omega \ll \Delta$  en el caso que consideramos.

los potenciales adiabáticos están dados por

$$V_n(X) = \frac{X^2}{2D} + E_n(X), \quad (21)$$

en que los  $E_n(X)$  son los autovalores de

$$\begin{pmatrix} 0 & -2J_1 & -X \\ -2J_1 & -\frac{3}{2}\Delta & -X \\ -X & -X & -4J_1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

En la discusión acerca de las características generales del sistema resulta más conveniente considerar implícitamente la solución. Los autovalores  $E_n$  son solución de la ecuación cúbica

$$E^3 + f_1 E^2 + (f_2 - 2X^2)E + f_3 + fX^2 = 0 \quad (23)$$

en que

$$f_1 = 4J_1 + \frac{3}{2}\Delta, \quad f_2 = 6J_1\Delta - 4J_1^2, \quad f_3 = -16J_1^3 \quad \text{y} \quad f = 4J_1 - \frac{3}{2}\Delta$$

Notemos que las soluciones de ecuación (23) dependen de  $J_1$  y  $J_2$ , pero no del parámetro  $D$  (que contiene información de la parte elástica del sistema); es decir,  $E_n = E_n(X, J_1, J_2)$ .

Observemos que para valores fijos de los parámetros se tiene  $E(X \rightarrow \infty) \rightarrow \pm\sqrt{2}|X|$ , introduciendo esta condición en relación (21) se concluye que  $V(X) \rightarrow +\infty$  si  $X \rightarrow \pm\infty$ .

Buscaremos los puntos extremales (mínimos o máximos) del potencial adiabático respecto a la variable  $X$ , nos interesa especialmente el potencial adiabático asociado con el estado fundamental de la parte de espín, ésto es,  $E_n(X) = E_0(X)$ . Lo anterior requiere anular la primera derivada de tal potencial; usando la ecuación (21) se concluye que

$$0 = \frac{\partial V(X)}{\partial X} = X \left\{ \frac{1}{D} + \frac{4E - 2f}{3E^2 + 2f_1 E + f_3 - 2X^2} \right\}. \quad (24)$$

Esta igualdad nos indica que existen dos posibilidades:

1. Siempre se cumple  $(\partial V/\partial X) = 0$  en  $X = 0$ ; ésto debido al carácter simétrico del potencial adiabático:  $V(-X) = V(X)$ . No obstante tal extremo no siempre será un mínimo.

2. Pueden existir extremos que anulen el segundo factor de relación (24), los que aparecen en pares simétricos respecto al origen,  $X = \pm X_M$ , y satisfacen la ecuación

$$D = \left( \frac{3E^2 + 2f_1E + f_2 - 2X_M^2}{2f - 4E} \right) \Big|_{E=E_0(X_M)} \quad (25)$$

La función de  $E_0(X_M)$  surge como solución de (23). Puede darse que la ecuación (25) no tenga soluciones, al menos para el caso físico  $D \geq 0$ ; en tal situación  $V(X)$  crece monótonamente con  $|X|$ , no existiendo posibilidad de distorsión de Peierls, aún en el límite adiabático  $\omega \rightarrow 0$ . De hecho, si  $D \rightarrow 0$ , entonces  $V_n(X)$  es una función con un único mínimo en  $X = 0$ , pues en tal caso domina el término parabólico en la relación (21) (recuérdese que  $E_0(X)$  no depende de  $D$ ).

En el caso en que existan extremos  $X_M \neq 0$  para  $V(X)$ , es necesario dilucidar si ellos son mínimos o máximos, lo que requiere evaluar la segunda derivada en  $X_M$ ,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} = \frac{1}{D} + \frac{\partial^2 E_0}{\partial X^2}. \quad (26)$$

En particular, resulta fundamental conocer el signo de  $(\partial^2 V / \partial X^2)$  en  $X = 0$ ; si tal signo es negativo, entonces  $V(X)$  posee un *máximo* en el origen, tornándose inestable el estado no distorsionado. Es decir,  $(\partial^2 V / \partial X^2)_{X=0} < 0$  implica una *inestabilidad de Peierls*; la última desigualdad se da para  $D > D_{cr} \equiv -1 / (\partial^2 E_0 / \partial X^2)_{X=0}$ .

Evaluamos  $D_{cr}$  derivando dos veces la ecuación (23) respecto a  $X$  y evaluamos en  $X = 0$ , usando que allí  $(\partial E_0 / \partial X) = 0$ , se concluye que

$$D_{cr} = \frac{3E_0^2(0) + 2f_1E_0(0) + f_2}{2f - 4E_0(0)} \quad (27)$$

Podemos graficar la curva  $D_{cr}(J_2/J_1)$  que separa el espacio de parámetros en una región con quiebre de simetría ( $X_M \neq 0 \Leftrightarrow D > D_{cr}$ ) y otra región sin distorsión.

No obstante valores muy grandes del parámetro  $D$  pueden dar lugar a distorsiones no físicas, donde  $J_{\ell, \ell+1} < 0$ ; esto corresponde a la condición  $2J_1 = X_M(D, J_1, J_2)$ . La magnitud  $X_M$  se obtiene al resolver la ecuación (25). Resulta entonces natural definir un valor  $D_{FIS}(J_2/J_1)$ , tal que para  $D > D_{FIS}$  nuestro modelo pierde sentido físico. El diagrama de fase del sistema,  $D = D(J_2/J_1)$  se discute en el capítulo siguiente.

Sin embargo, la discusión anterior no es completamente concluyente respecto a la extensión de la zona donde hay dimerización de la red. En efecto, es posible que  $V(X)$  tenga un mínimo *local* en el origen y otros dos mínimos laterales  $X = \pm X_M$ , existiendo entre ellos dos máximos  $X = \pm X_S$ . De existir este régimen, él debería desaparecer al disminuir suficientemente  $D$ ; en efecto, dado que  $E_0(X)$  no depende de  $D$ , es fácil convencerse de relación (21) que al incrementar el coeficiente del término parabólico se cumple que  $X_S \rightarrow X_M$ . Lo último lleva a las condiciones críticas  $\partial V/\partial X = 0 = \partial^2 V/\partial X^2$  en un mismo punto  $X = X_M \neq 0$ . Derivando respecto a  $X$  dos veces la relación (23) y usando relaciones (24), (25) y (26), obtenemos la condición crítica para la existencia de este régimen con tres mínimos

$$D > D_{Tr} = -\frac{3}{4}E_0(X_M) - \frac{1}{4}f_1 \quad (28)$$

Para obtener la curva  $D_{Tr}(J_2/J_1)$  necesitamos resolver un sistema de tres ecuaciones: (23), (25) y (28), con tres incógnitas:  $E_0$ ,  $X_M$  y  $D = D_{Tr}$ .

En la región  $D_{Tr} < D < D_{cr}$  existen *transiciones de fase de primer orden*, las que ocurren cuando se iguala el mínimo en el origen y en  $X_M$ ; es decir, cuando  $V(X_M) = V(0)$ ; esta condición establece una nueva curva crítica  $D_P(J_2/J_1)$ . En realidad se trata de una transición de fase orden-desorden donde el parámetro de orden salta *discontinuamente* de  $X = 0$  en el caso  $D < D_P$ , a  $X_M \neq 0$  si  $D > D_P$ .

Existe un "punto triple" asociado a la convergencia  $X_M = X_S \rightarrow 0$ , en tal punto convergen las curvas  $D_{cr}(J_2/J_1)$ ,  $D_{Tr}(J_2/J_1)$  y  $D_P(J_2/J_1)$ ; allí, al coincidir los 5 puntos extremales de  $V(X)$  en el origen ( $\pm X_M, \pm X_S, 0$ ), se anulan las 5 primeras derivadas de  $V(X)$ . Este "punto triple" no ocurre en el caso de interacciones puramente antiferromagnéticas ( $J_1, J_2 > 0$ ), aunque sí existe para un acoplamiento "ferro-antiferro", pero con estado fundamental antiferromagnético ( $J_1 < 0$ ,  $0.25|J_1| < J_2 < 0.554605|J_1|$ ).

El último resultado es notable ya que muestra un ejemplo (resuelto exactamente) donde ocurre una transición de Peierls de primer orden, y esto en el contexto de un extraño ordenamiento magnético, con una solución con *espín total nulo*, a pesar de tener una *apreciable interacción ferromagnética a primeros vecinos* (aparentemente se trata de un orden tipo "helicoidal", aunque de naturaleza cuántica). Hasta donde conocemos la literatura, éste es el primer reporte de una situación de esta naturaleza para un sistema tipo

espín-Peierls, e incluso Hubbard-Peierls con acoplamiento electrón-fonón intersitios [4]. No obstante se han reportado transiciones de Peierls de primer orden para un modelo de Hubbard con fonones intramoleculares [43,44,45].

Concluamos esta sección con un par de consideraciones generales sobre la Aproximación Adiabática. Existe una limitante natural a la potencialidad de la aproximación adiabática respecto de la descripción de la transición de Peierls; en efecto, si ocurre que  $D > D_{cr}$ , pero la situación es tal que la energía de punto cero sobrepasa el máximo central, el sistema no puede quedar atrapado en un mínimo del potencial, no existiendo una distorsión permanente.

Si bien no es posible hacer conjeturas sobre lo que ocurre al aumentar el número de sitios considerados, pues no existen resultados de naturaleza adiabática para un número de sitios  $N$  mayores que los considerados en el presente trabajo. Otros cálculos en modelos del tipo Heisenberg sugieren que siempre hay dimerización debido a que la energía del estado fundamental decrece con la deformación de manera más rápida que  $X^2$  [56].

## 2.6 La Solución Cuántica

Consideremos en primer lugar el caso de cuatro sitios. Recapitulemos las características del Hamiltoniano (10); la **Tabla 2** indica que los candidatos al estado fundamental del Hamiltoniano de espín son  $|A_1, S = 0\rangle$  y  $|B_1, S = 0\rangle$ . El operador de espín  $\Lambda$  pertenece a la RI  $[B_1, S = 0]$ , lo mismo que el operador fonónico  $a^\dagger$  y por lo tanto el operador de número fonónico  $a^\dagger a$  pertenece a  $B_1 \otimes B_1 = A_1$ . Resulta entonces que el estado fundamental del Hamiltoniano (10) se encuentra en el subespacio  $[A_1 \oplus B_1, S = 0]$  y se puede escribir en la forma

$$|\Psi_E\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n!} [\alpha_n |A_1, S = 0\rangle + \beta_n |B_1, S = 0\rangle] \otimes |n\rangle. \quad (29)$$

aquí  $|n\rangle = (a^\dagger)^n |0\rangle / \sqrt{n!}$  es el estado fonónico genérico y  $|0\rangle$  el estado vacío correspondiente. Proyectamos la ecuación de valores propios  $H|\Psi_E\rangle = E|\Psi_E\rangle$  sobre las funciones

$|A_1, S = 0\rangle \otimes |n\rangle$  y  $|B_1, S = 0\rangle \otimes |n\rangle$ , usando la ecuación (10) concluimos que los coeficientes  $\alpha_n$  y  $\beta_n$  satisfacen el par de relaciones de recurrencia

$$(F_n - \Delta) \alpha_n = -\sqrt{3}g((n+1)\beta_{n+1} + \beta_{n-1}) \quad (30)$$

$$F_n \beta_n = -\sqrt{3}g((n+1)\alpha_{n+1} + \alpha_{n-1}) \quad (31)$$

donde  $F_n = E + 4J_1 - J_2 - \omega(n + \frac{1}{2})$ . Eliminando  $\beta_n$  de este sistema, obtenemos una relación de recurrencia de tipo tridiagonal

$$\left\{ \frac{(F_n - \Delta)}{3g^2} - \frac{n}{F_{n-1}} - \frac{n+1}{F_{n+1}} \right\} \alpha_n = \frac{\alpha_{n-2}}{F_{n-1}} + (n+1)(n+2) \frac{\alpha_{n+2}}{F_{n+1}} \quad (32)$$

Una vez resuelto este sistema obtenemos los coeficientes  $\{\beta_n\}$  a partir de los  $\{\alpha_n\}$  mediante el uso de relación (31). Otra opción consiste en plantear una relación de recurrencia similar a (32) para los coeficientes  $\{\beta_n\}$  resolviéndola por separado. De hecho, se procedió de este segundo modo, usándose la ecuación (31) como un *test* del procedimiento numérico empleado; se concluyó que la calidad de los cálculos numéricos era satisfactoria.

De acuerdo a relación (31), al elegir  $\alpha_0 \neq 0$  se obtiene  $\beta_1 \neq 0$  (notar que  $\beta_{-1} \equiv 0$ ); reemplazando ambos coeficientes en relación (31) despejamos  $\alpha_2 \neq 0$ . Procediendo reiterativamente de este modo obtenemos una solución con  $\{\alpha_{2n} \neq 0; \beta_{2n+1} \neq 0\}$  y los restantes coeficientes nulos. Puesto que el operador  $a^\dagger$  está asociado a la RI  $B_1$ , entonces el estado fonónico  $|2n+1\rangle$  pertenece a la RI  $B_1$ , mientras que  $|2n\rangle$  pertenece a  $A_1$ ; usando el hecho que  $B_1 \otimes B_1 = A_1$  concluimos de relación (29) que la solución recién descrita pertenece a la RI  $A_1$ . También es posible partir de un  $\beta_0 \neq 0$  y seguir un razonamiento análogo a la discusión última. Podemos resumir nuestras conclusiones respecto de los coeficientes como sigue, la función de onda  $|\Psi_E\rangle$  pertenece a una RI bien definida, teniéndose:

- Si  $J_1 < J_2$ , entonces  $|\Psi_E\rangle$  está en  $[A_1, S = 0]$  y se cumple  $\alpha_{2n} = \beta_{2n+1} = 0$ .
- Si  $J_1 > J_2$ , entonces  $|\Psi_E\rangle$  está en  $[B_1, S = 0]$  y se cumple  $\alpha_{2n+1} = \beta_{2n} = 0$ .

De este modo, al conectar la interacción espín-red el estado fundamental persiste en la misma RI del sistema sin interacción descrito por el Hamiltoniano de Heisenberg.

Para obtener una secuencia  $\{\alpha_n\}$  se procede a eliminar los coeficientes fuera de la diagonal desde el extremo superior,  $n = 0, 1$ ; ésto resulta simplificado reescribiendo el sistema tridiagonal (32) en términos de  $Z_n = \alpha_{n+2}/\alpha_n$ . La necesidad de convergencia de la serie (29) requiere que en el límite  $n \rightarrow \infty$  se cumpla que  $\sqrt{n}\alpha_n \rightarrow 0$ , esta condición impone a su vez que para grandes valores de  $n$  la dependencia de  $Z_n$  debe ser  $Z_n \sim 3g^2/(\omega n)^2$ .

El procedimiento seguido está bien explicado en la referencia [49] y consistió en generar dos secuencias de  $Z_n$ , una ascendente partiendo de  $n = 0$  o  $n = 1$ , digamos  $Z_n^-(E)$  y otra secuencia descendente,  $Z_n^+(E)$ , la que comienza con un valor grande de  $n$ , para el cual  $|\alpha_n| \ll 1$ . Ambas secuencias se propagan con ayuda de la relación de recurrencia (32) y se comparan para un valor intermedio de  $n$ , digamos  $n = L$ , imponiendo

$$Z_L^-(E) = Z_L^+(E)$$

Esta última condición no es una tautología, sino que debe entenderse como una *ecuación de autovalores*. De hecho, ella no se satisface para cualquier valor de  $E$ , sino que solamente lo hace cuando  $E$  es un autovalor. La elección adecuada del valor de "pegado"  $L$  requiere considerar el signo del *exponente de Lyapunov* del proceso iterativo, el cual debe ser *negativo* a efecto de garantizar la estabilidad y convergencia del procedimiento [57]. De este modo se determina el espectro energético.

Una vez conocido un autovalor  $E_j$ , se obtiene la función de onda asociada; para ello se usa la secuencia de los  $\{Z_n\}$  y la relación  $\alpha_n Z_n(E_j) = \alpha_{n+2}$ , eligiendo  $\alpha_0$  (o  $\alpha_1$ ) como una constante "de partida". Los coeficientes  $\beta_n$  surgen de la relación (31). Al imponer la condición de normalización de la función de onda,  $1 = \sum(\alpha^2 + \beta^2)$ , se determina el coeficiente inicial  $\alpha_0$  (o  $\alpha_1$ ).

En el caso de seis sitios se procede de manera análoga, la función de onda viene dada por

$$|\Psi_E\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n!} \left[ \alpha_n |A_1, (\frac{1}{2})^2, S=0\rangle + \beta_n |A_1, (\frac{3}{2})^2, S=0\rangle + \gamma_n |B_1, (\frac{1}{2})^2, S=0\rangle \right] \otimes |n\rangle, \quad (33)$$

donde se está usando la nomenclatura de Tabla 4 y  $|n\rangle$  es el mismo de relación (29). Definiendo  $f_n = (\alpha_n + \beta_n)/2$ ,  $g_n = (\alpha_n - \beta_n)/2$ ,  $J_A = 4J_1$ ,  $J_B = -2J_1 + 6J_2$  e ignorando

la constante  $C$  de ecuación (11) obtenemos las relaciones de recurrencia

$$\begin{aligned} (J_A - J_B) f_n + (J_A + J_B + \omega(2n + 1) - 2E + 4J_1) g_n &= 0 \\ \left(\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - E\right) - 4g \left(\sqrt{n} f_{n-1} + \sqrt{n+1} f_{n+1}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (34)$$

la relación tridiagonal que se obtiene para los  $f_n$  es

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{[E_n^2 - \omega^2] [(J_p - E_n)^2 - J_q^2 - 4J_1^2]}{8g^2 [J_p + 2J_1 - E_n]} + (2n + 1)E_n + \omega \right\} f_n = \\ - (E_n - \omega) \sqrt{n(n-1)} f_{n-2} - (E_n + \omega) \sqrt{(n+1)(n+2)} f_{n+2} \end{aligned} \quad (35)$$

aquí  $E_n = E - \omega(n + 1/2)$ ,  $J_p = (J_A + J_B)/2$  y  $J_q = (J_A - J_B)/2$ .

Empezamos resolviendo la relación tridiagonal (35) de manera análoga al caso de cuatro sitios, obteniendo con ello las autoenergías; luego se determinan los coeficientes de las funciones de onda.

Conocido el estado mecánico cuántico del sistema, autoenergías y funciones de onda, se está en condiciones de evaluar los promedios que entregan información física relevante del sistema en estudio.

## Capítulo 3

### RESULTADOS

El presente capítulo está destinado a la evaluación de distintas propiedades físicas del sistema en estudio: espectro de energía, ancho de dobletes y tiempo característico del efecto túnel, grado de distorsión de la red y correlaciones. También se analizará el efecto de la frustración magnética respecto a las propiedades recién señaladas.

El estudio se realiza variando los parámetros  $\omega$ ,  $J_2$  y  $g$  (o alternativamente  $D$ ), usando  $J_1$  como escala de energías. Recordemos que  $\omega$  es una medida del carácter adiabático del proceso (alcanzándose tal límite para  $\omega \ll D_{cr}$ ), mientras que  $J_2/J_1$  es una medida del grado de frustración del sistema.

El Hamiltoniano se ha escrito de modo que sus parámetros tengan un significado independiente del número de sitios considerados. Esta precaución nos permite comparar en propiedad cúmulos de distinto tamaño usando los mismos parámetros.

#### 3.1 El Estado de Peierls: Tiempos Característicos

Para anillos con un número par de sitios,  $N$ , una distorsión estática de Peierls de período 2 puede darse de dos modos distintos: la dimerización [ $1 \leftrightarrow 2, 3 \leftrightarrow 4, \dots, N-1 \leftrightarrow N$ ], o alternativamente, [ $N \leftrightarrow 1, 2 \leftrightarrow 3, \dots, N-2 \leftrightarrow N-1$ ]. En nuestro modelo el soporte dinámico de estas configuraciones lo hemos visualizado a través del potencial adiabático; en el caso en que él posee dos mínimos, cada uno de ellos corresponde a una de las dos

posibles dimerizaciones de la red.

En un tratamiento cuántico que incluya a la red, los autoestados consideran la superposición de todas las posibles configuraciones del sistema. En particular, para una energía fundamental bajo la cúspide central, el sistema evolucionará hasta adoptar la dimerización complementaria después de cierto tiempo. En el contexto de la aproximación de Born–Oppenheimer esto corresponde a “pasar” por efecto túnel la barrera que separa los mínimos del potencial adiabático.

Resulta entonces que la distorsión de Peierls es un fenómeno dinámico cuya caracterización requiere considerar los dos tiempos típicos del sistema, a saber: el período natural de la red  $\tau = 2\pi/\omega$  y el tiempo de túnel  $T$ . Cuando  $T \gg \tau$ , la distorsión de Peierls también adquiere sentido en el contexto del tratamiento cuántico de la red; en tal caso, los niveles más bajos de energía se asocian en estrechos dobletes cuya separación es proporcional al inverso del tiempo de túnel. En particular, para el caso de mínima energía se tiene

$$T = \frac{2\pi}{E_1 - E_0} \quad (36)$$

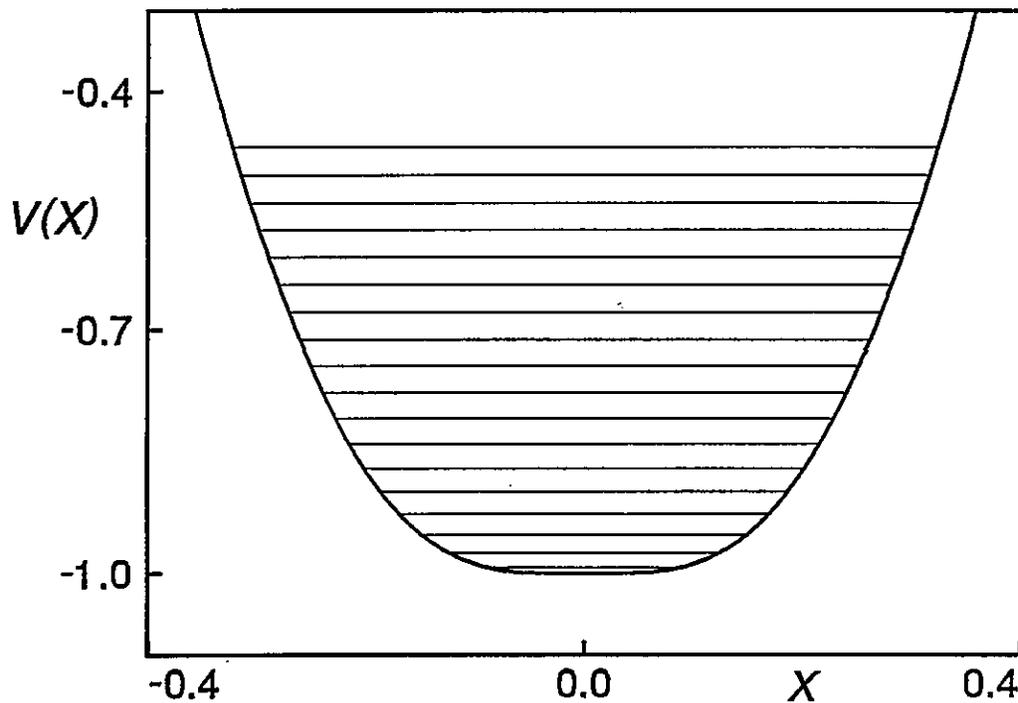
La razón entre  $\tau$  y  $T$  permite caracterizar adecuadamente el sistema. En efecto, si  $T \gg \tau$  significa que el sistema permanece un tiempo considerable en una de las configuraciones distorsionadas, mientras la red efectúa muchas oscilaciones. En este caso se puede realmente hablar de un genuino estado distorsionado, pues en la escala de tiempo propia del sistema, definida por  $\text{Mín}\{\tau, T\}$ , éste se comporta como *distorsionado estáticamente*. Por otra parte, si  $T$  es comparable o menor que  $\tau$ , el concepto de distorsión de Peierls carece de sentido dada la imposibilidad de discriminar entre los estados de Peierls propiamente tales y las oscilaciones naturales del sistema caracterizadas por  $\omega$ .

### 3.2 Potenciales Adiabáticos y Niveles de Energía

Como se indicó, el potencial adiabático está caracterizado por sólo dos parámetros,  $J_2$  y  $D = 2g^2/N\omega$ ,  $J_1$  se está usando como escala de energía. En particular para el caso de cuatro sitios la forma de los potenciales adiabáticos depende exclusivamente

del parámetro  $D$  y  $\Delta = 4(J_1 - J_2)$ . En la discusión que sigue asumiremos  $\Delta = 1$  y consideraremos  $N = 4$ , a menos que se indique expresamente lo contrario.

Fig. A03: Potencial adiabático y primeros niveles de energía para  $D_{cr}$  y  $\omega = 0.05$ .



La Fig. A03 muestra el potencial adiabático y los primeros niveles de energía para el caso crítico,  $D = D_{cr} = |\Delta|/24 = 0.041666\dots$  y  $\omega = 0.05$ . Cuando  $D$  toma el valor crítico, la barrera adiabática desaparece y el potencial no es cuadrático en el origen. De hecho, la segunda derivada del potencial es nula allí, de modo que el fondo del potencial es bastante "plano". Esta anarmonicidad se manifiesta en los primeros estados excitados, que no están equiespaciados; la condición de equiespaciamiento (propia de un potencial armónico) se alcanza sólo para niveles bastante excitados. En otras palabras, los estados de baja energía son afectados por la anarmonicidad del potencial mientras que los estados de alta energía "ven" sólo la contribución elástica (armónica) del potencial adiabático.

El espectro energético determinado mediante la aproximación de Born-Oppenheimer es tan fiel en relación al cálculo exacto, que es imposible distinguir entre ellos dentro de las posibilidades de resolución que brinda la figura.

Fig. A04: Potencial adiabático y niveles de energía,  $D = 0.08$  y  $\omega = 0.05$ .

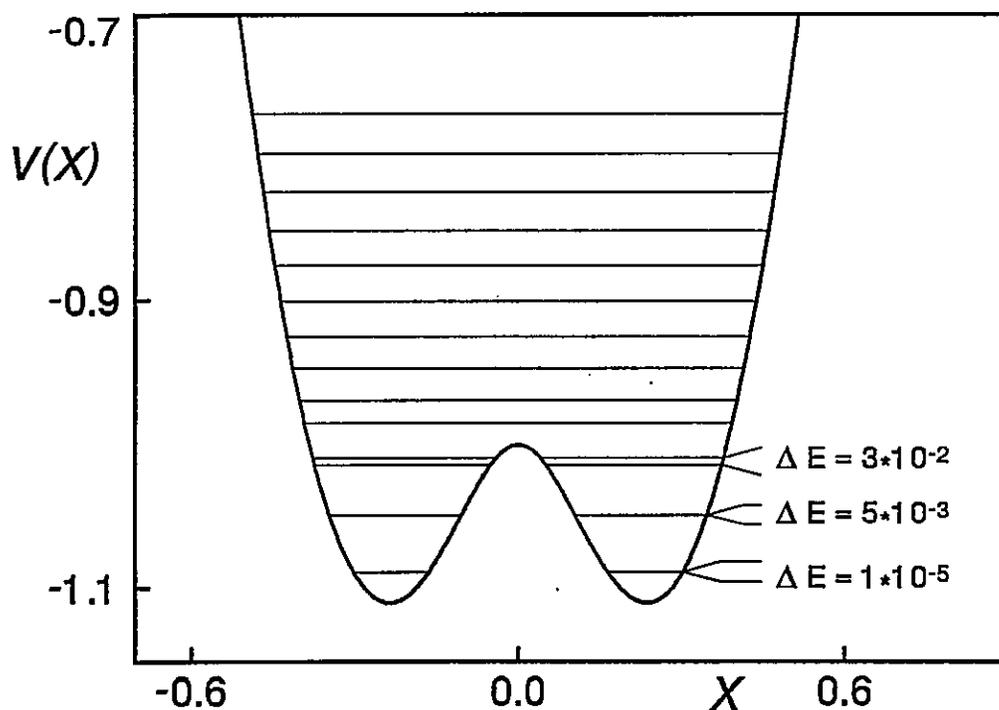
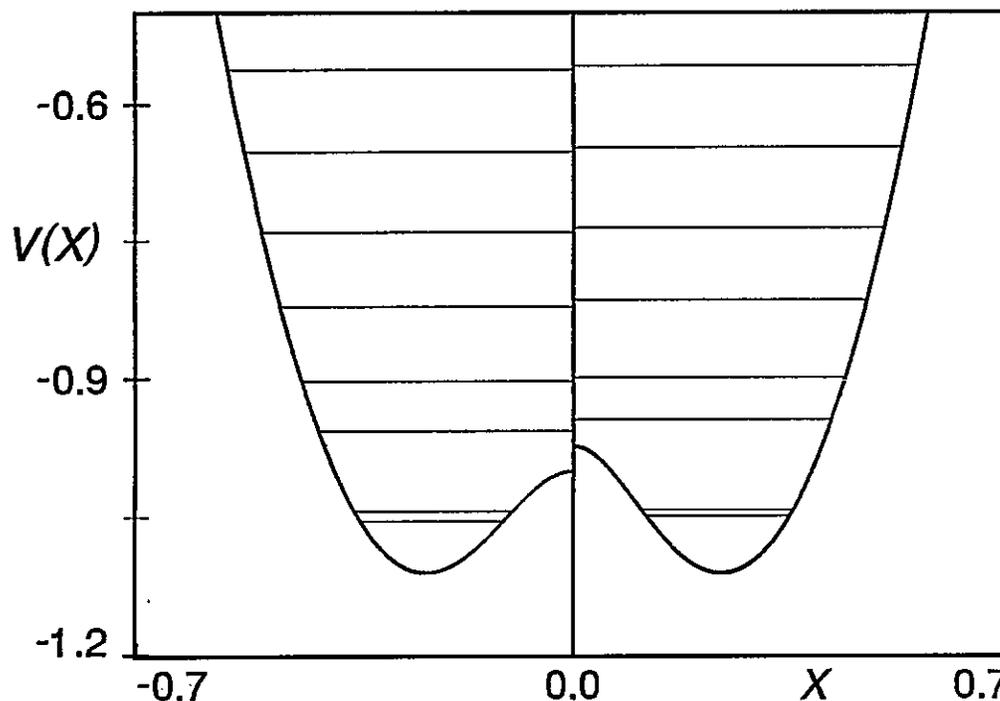


Fig. A04 muestra el potencial adiabático y los niveles de energía exactos más bajos correspondientes al caso  $D = 0.08$  y  $\omega = 0.05$ . Puesto que  $D > D_{cr}$ , el sistema debería presentar una distorsión de Peierls en el límite adiabático de baja frecuencia fonónica.

De hecho, la pronunciada barrera central captura seis niveles que seorean en tres estrechísimos dobletes; esto último es característico del caso adiabático, en consonancia con el pequeño valor de  $\omega$  que estamos considerando. Es posible apreciar una separación relativamente grande entre el último nivel capturado y el primer nivel sobre la barrera central; ello se debe a la estructura de dobletes, la que en cierto modo todavía se manifiesta para el primer par de niveles sobre la barrera adiabática. Este último hecho puede ser descrito en base a un "potencial adiabático corregido" por efectos cuánticos [4]; tales efectos incrementan la barrera adiabática. Nuevamente se aprecia que los niveles

se tornan equiespaciados a medida que aumenta la energía.

Fig. A05: Potenciales y Energías,  $D = 0.08$  y  $\omega = 0.15$ , izq.  $N = 4$ , der.  $N = 6$ .



Aquí en Fig. A05 se contrastan los potenciales adiabáticos y espectro energético para los casos de cuatro y seis sitios con distorsión, se usan los mismos parámetros:  $\Delta = 1$ ,  $D = 0.08$  y  $\omega = 0.15$ . Puesto que el potencial adiabático es par,  $V_{ad}(X) = V_{ad}(-X)$ , para mostrar la forma del mismo basta con graficar “un lado” de cada uno de ellos; para  $N = 4$  lo hacemos en la región  $X < 0$  y para el hexágono en la región  $X > 0$ .

Con el propósito de facilitar la comparación visual de los espectros de energías entre ambos casos, hemos elegido el origen de energía de modo que los mínimos de los potenciales coincidan. Excepto por la constante aditiva referida, se aprecia la similitud entre ambos potenciales; lo mismo ocurre respecto del espaciamiento entre los niveles de energía.

La barrera adiabática  $V(0) - V(X_M)$  es algo mayor para el caso del hexágono en comparación con el cuadrado, sus valores son  $0.137$  y  $0.11$ , respectivamente. El doblete

atrapado por el sistema de seis sitios es ligeramente más estrecho que el correspondiente al caso del cuadrado, 0.0076 y 0.011 respectivamente. Se deduce entonces que el caso de seis sitios posee una distorsión más estable en el tiempo ( $\mathcal{T}$  relativamente grande). Sin embargo, la energía de punto cero  $E_0 - V(X_M)$ , es menor en el caso del cuadrado, 0.056 y 0.061, respectivamente.

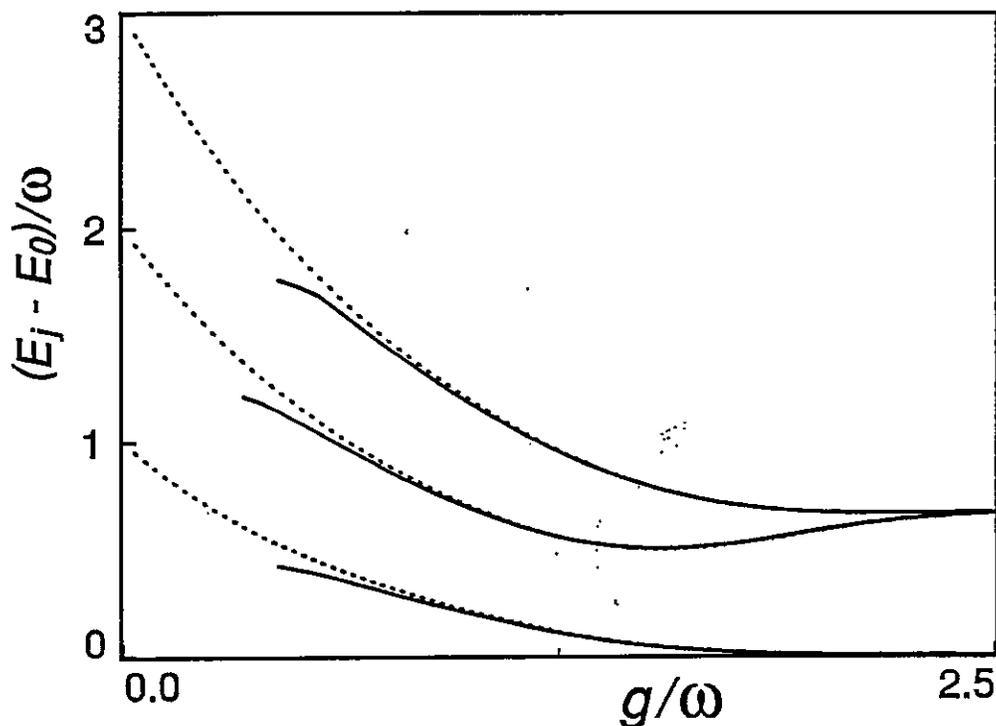
Es interesante observar que la **Fig. A05** también muestra una persistencia de la estructura de dobletes para el primer par de niveles de energía sobre la barrera.

Resulta ilustrativo comparar el lado izquierdo de **Fig. A05** con **Fig. A04**, ambas corresponden a  $N = 4$  y tienen iguales valores para  $\Delta$  y  $D$  (es decir, coinciden ambos potenciales adiabáticos). La única diferencia está en las frecuencias, teniéndose  $\omega = 0.05$  en **Fig. A04** y  $\omega = 0.15$  en **Fig. A05**. La anterior circunstancia permite inferir que para un potencial adiabático fijo el número de niveles atrapados por la barrera disminuye con el aumento de la frecuencia. De esta comparación surge otra conclusión: un doblete se estrecha a medida que disminuye la frecuencia, aumentando consecuentemente  $\mathcal{T}$ . Esto último es consistente con el hecho que el límite semi-clásico se alcanza cuando  $\omega \rightarrow 0$ , es decir cuando la masa iónica tiende a infinito, siendo entonces el efecto túnel (de naturaleza netamente cuántica) muy improbable.

### 3.3 Solución Exacta Contra Aprox. de Born–Oppenheimer

Para proseguir con el análisis de espectros energéticos de un modo más sistemático y, al mismo tiempo, contrastar la solución exacta con la obtenida mediante la aproximación de Born–Oppenheimer, la Fig. A06 muestra la separación entre los niveles de energía excitados y el estado fundamental en unidades de  $\omega$ ,  $(E_j - E_0)/\omega$ . La representación se hace en función de  $g/\omega = \sqrt{2D/\omega}$ , manteniendo fijo  $D = 0.06$ . Puesto que  $D > D_{cr}$ , el primer potencial adiabático,  $V_{(-)}(X)$ , presenta una barrera central que sustenta la distorsión. La línea continua corresponde al cálculo cuántico exacto y la línea punteada representa los resultados obtenidos en la aproximación de Born–Oppenheimer (BO).

Fig. A06: Separación de niveles de energía respecto del fundamental,  $D = 0.06$ .



El cálculo BO se realizó integrando numéricamente la ecuación de Schrödinger mediante un método de Runge-Kutta. La integración se realizó en dos sentidos distintos: iterando la coordenada de posición de izquierda a derecha, partiendo desde el centro de la barrera adiabática y llegando hasta un cierto punto intermedio de "pegado"  $X_I$ , ubicado en la región clásicamente permitida. También se iteró desde un punto muy a la derecha, en la región profundamente prohibida clásicamente hasta el punto  $X_I$ . Imponiendo continuidad a la función de onda y su primera derivada en dicho punto, usando la energía  $E$  como parámetro, se obtuvieron los autoestados de energía. Ellos corresponden a los valores de  $E$  para los cuales se obtenía un "buen pegado". Hacemos notar que sólo procediendo de este modo (moviéndonos desde una región clásicamente prohibida hacia una región permitida), se consigue eliminar ciertas inestabilidades numéricas asociadas con las soluciones no físicas, que crecen exponencialmente a medida que nos introducimos en una región prohibida.

Notemos la similitud conceptual entre el procedimiento empleado para resolver numéricamente la ecuación de autoenergías en la aproximación de BO y el método empleado para la solución exacta; aunque en este último caso el procedimiento se llevaba a cabo sobre el eje  $n$ , con  $n$  igual al "número de fonones" y no en el espacio real.

En particular se tiene que  $(E_1 - E_0)/\omega$  es esencialmente la razón entre el tiempo de vibración de la red y el tiempo de túnel asociado al estado fundamental. Tal razón es pequeña para un sistema altamente dimerizado; esto corresponde a bajas frecuencias (lado derecho del gráfico), donde se observa un decrecimiento exponencial respecto a  $1/\omega$ .

Se aprecia también que para frecuencias bajas los niveles de energía se constituyen en estrechísimos dobletes; lo anterior ocurre tanto para los resultados exactos como para los obtenidos mediante BO. Este resultado es natural pues en el régimen de bajas frecuencias (límite semi-clásico) la barrera se comporta como impenetrable, reduciendo fuertemente la posibilidad de túnel en razón a lo estrecho del doblete.

En el extremo opuesto, para frecuencias grandes, los niveles aparecen esencialmente equiespaciados debido a que el sistema no refleja el efecto de la barrera central y domina netamente la componente elástica,  $(X^2/2D)$ , respecto a la contribución espín-red. El espectro es el característico de un oscilador armónico. Estando los distintos niveles de energía (incluyendo el estado base) muy por encima de la barrera central, la amplitud de oscilación es grande respecto del caso en que el sistema está atrapado en uno de los mínimos del potencial adiabático.

Fig. A06 muestra también que para frecuencias en el rango de pequeñas a intermedias (los segundos 2/3 del rango descrito por la abscisa) la aproximación de BO reproduce bastante bien los resultados exactos. En particular podemos explicitar que BO entrega el ancho del doblete fundamental con un error inferior al 10 % para  $\omega < \Delta/3 = 1/3$ ; tal error disminuye a  $\approx 4\%$  para  $\omega \sim D$ . Para frecuencias mayores, sin embargo, los resultados obtenidos mediante BO difieren considerablemente de los exactos. Para  $\omega > \Delta$  surgen errores del 30 %; esto último se debe a que en esa zona el estado base del potencial  $V_{(-)}(X)$  cruza el mínimo de  $V_{(+)}(X)$ , produciéndose una fuerte mezcla entre los estados BO de uno y otro potencial, de manera que la descripción adiabática del sistema no es adecuada. Este efecto fue observado también en un trabajo reciente en que se aplicó la aproximación adiabática a un modelo de Peierls-Hubbard [4].

Fig. A06 muestra además la interesante peculiaridad de que los resultados numéricos exactos aparecen bajo los resultados BO. Esto significa que los tiempos de túnel cumplen la desigualdad  $T_{Exacto} > T_{BO}$ ; similar conclusión se obtiene para el modelo de Peierls-Hubbard [4].

El resultado anterior se explica mediante un formalismo de reciente desarrollo [4]; en él los efectos no adiabáticos son descritos mediante la contribución al potencial de un campo del tipo calibre (gauge), en que el operador energía cinética se modifica mediante la generalización del momentum con la inclusión de un *potencial matricial*  $A$ ,

$$\frac{P^2}{2M} \longrightarrow \frac{\{IP + A(X)\}^2}{2M} \longrightarrow \frac{P^2}{2M} + V_{NA}(X). \quad (37)$$

Este *potencial matricial* es en algún modo reminiscente del potencial vectorial que describe el efecto de un campo magnético sobre una partícula cargada.

La matriz  $A(X)$  mezcla estados espinoriales, la forma detallada de ella aparece en referencia [4]; su dimensión coincide con la del espacio de Hilbert de la parte de espín; en nuestro caso 2 o 3, según se trate del cuadrado o del hexágono, respectivamente.

La aproximación de la derecha el relación (37) consiste en omitir la contribución “no diagonal” de la “energía cinética” modificada, de modo que se desprecia la mezcla (por efectos no adiabáticos) entre los distintos autoestados espinoriales.

La contribución no adiabática,  $V_{NA}$  de relación (37) se adiciona al potencial adiabático, ver ecuación (16), entregando una versión corregida del mismo  $V_{corr}(X)$ . Esta corrección tiene por efecto reforzar la barrera central, de manera que el doblete fundamental resulta más estrecho y, por lo tanto, el tiempo de túnel crece. En comparación a BO, el potencial  $V_{corr}(X)$  describe el espectro de energía de un modo bastante más cercano al tratamiento cuántico exacto. Debido a lo último y al hecho que  $V_{corr}(X)$  muestra una barrera central más “maciza” que el potencial sin corregir,  $V_{BO}(X)$ , resulta natural que el tiempo de túnel se incremente para la solución exacta en contraste con lo que ocurre con BO.

El último resultado puede parecer paradójico, pues siendo la aproximación de Born-Oppenheimer de naturaleza semi-clásica en las variables fonónicas (en el sentido que las empieza trabajando clásicamente, para luego restituir su *status* cuántico), parecería razonable que ella tienda a disminuir los efectos netamente cuánticos, tales como el efecto túnel. No obstante, lo recientemente planteado no es aceptable como argumento, pues BO *restituye el carácter cuántico de las variables de la red de un modo aproximado*. De hecho, BO plantea una ecuación de Schrödinger convencional para las variables fonónicas, lo cual garantiza la supervivencia del efecto túnel. Sin embargo, no tenemos ninguna garantía *a priori* acerca de la dirección en que apunta el error introducido por BO, en cuanto a penetración de regiones clásicamente inaccesibles.

Nuestros resultados indican que BO *exagera* la penetrabilidad de la barrera adiabática, en el sentido que magnifica el efecto túnel cuántico, hecho que se confirma al comparar la solución exacta con los resultados obtenidos con  $V_{corr}(X)$ . Lo anterior en contradicción con los prejuicios arraigados en muchos físicos, pero *sin contradecir ningún resultado*

*derivado rigurosamente.*

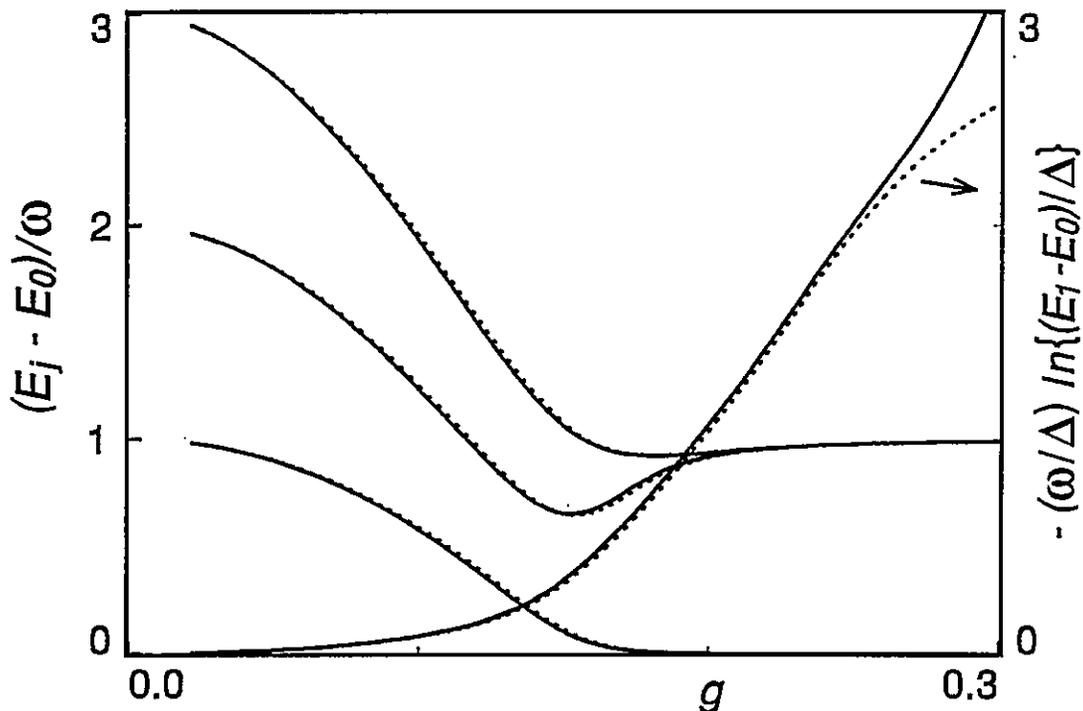
Para frecuencias fonónicas no extremadamente altas ni estados muy excitados, el uso del potencial adiabático corregido,  $V_{corr}(X)$ , mejora considerablemente los resultados respecto de aquellos obtenidos mediante BO convencional, es decir usando  $V_{BO}(X)$ . A modo de ejemplo, señalamos que para  $D = 0.06$  y  $\omega = 0.05$  los errores en la determinación del estado fundamental respecto del cálculo exacto son  $-3 \cdot 10^{-4}$  para BO y  $+3 \cdot 10^{-6}$  para BO modificado. El doblete fundamental resulta sobreestimado en un 4% en el caso de BO y sólo un 0.4% con el potencial corregido. De los resultados señalados destacamos:

- La incorporación del campo de calibre para corregir el potencial adiabático ha logrado disminuir en un factor 100 el (ya pequeño) error en la determinación de la energía del estado fundamental.
- El signo negativo en el resultado de BO *desnudo* refleja el hecho que de acuerdo al teorema de Brattsev [54], la aproximación de Born–Oppenheimer provee una *cota inferior* para la energía del estado fundamental. Es decir, la energía del estado base evaluada con BO es *siempre menor* que el valor exacto de la misma.

Otra medida del grado de dimerización del sistema está dado por el cociente

$$\frac{T}{T_V} = \frac{E_2 - E_1}{E_1 - E_0}$$

en que el  $T_V$  puede ser asimilado al período de vibración del sistema corregido (una suerte de frecuencia renormalizada). El grado de dimerización disminuye al aumentar la frecuencia  $\omega$ . A modo de ejemplo señalemos que para el caso  $\omega = 0.1$  en que la energía de punto cero *desnuda* es mayor que la altura de la barrera central, se tiene  $T \approx 3T_V$  y el nivel  $E_1$  no está atrapado por la barrera central. Este es un caso en que, no obstante los niveles no están atrapados por la barrera, ellos se acoplan en dobletes y el sistema muestra una dimerización incipiente. Efectos de este tipo pueden encontrar explicación en un reforzamiento de la barrera central mediante la incorporación correcciones de corte no adiabáticas del campo de calibre.

Fig. A07: Niveles de energía respecto del fundamental,  $\omega = 0.15$ .

La Fig. A07 muestra la separación de los niveles  $(E_j - E_0)/\omega$  en función del acoplamiento  $g$  para  $\omega = 0.15$  y  $j = 1, 2, 3$ . Los resultados BO se representan mediante línea punteada y los provenientes del cálculo exacto se muestran en línea continua. A diferencia de la situación mostrada en Fig. A06, en que el potencial adiabático estaba fijo (pues  $D$  era constante), en la Fig. A07 el potencial adiabático cambia de forma con  $g$ , puesto que  $D = 2g^2/N\omega$  varía. Para pequeños valores de  $g$ , tales que  $D$  no supere el  $D_{cr}$ , el potencial tienen un mínimo central y el sistema no posee distorsión; superado el valor crítico surge la barrera central del potencial adiabático, la cual se incrementa con  $g$ . El sistema es capaz de experimentar una transición cuando el estado fundamental queda atrapado por la barrera. Un posterior aumento de la altura de la barrera atrapa otros niveles, los que se asocian en dobletes cuyo ancho, para una frecuencia fija, disminuye con la altura de la barrera.

La interpretación dada a  $(E_1 - E_0)/\omega$  como razón entre el tiempo de oscilación de la red y el tiempo de túnel entre las dos posibles distorsiones estáticas se manifiesta claramente

en la Fig. A07; allí se observa una fuerte disminución de esta magnitud al crecer  $g$ . Con el propósito de describir la magnitud del doblete en la zona de gran distorsión ( $g$  grande) donde él es muy estrecho mostramos en el eje a la derecha de la figura la magnitud

$$-\frac{\omega}{\Delta} \ln \frac{E_1 - E_0}{\Delta},$$

que resulta apropiada para cuantificar el grado de dimerización del sistema. Fig. A07 muestra la gran fidelidad de la aproximación de BO para describir el tiempo de túnel en un amplio rango de valores de  $g$ , existiendo una pequeña desviación en la región de alta distorsión. Es notable el buen comportamiento de la aproximación BO en comparación al cálculo exacto en el presente caso, donde estamos trabajando con una frecuencia relativamente grande,  $\omega = 0.15$ . Como hemos dicho anteriormente, este pequeño error puede ser eliminado en gran parte al retener la componente diagonal de las correcciones provenientes del campo de calibre.

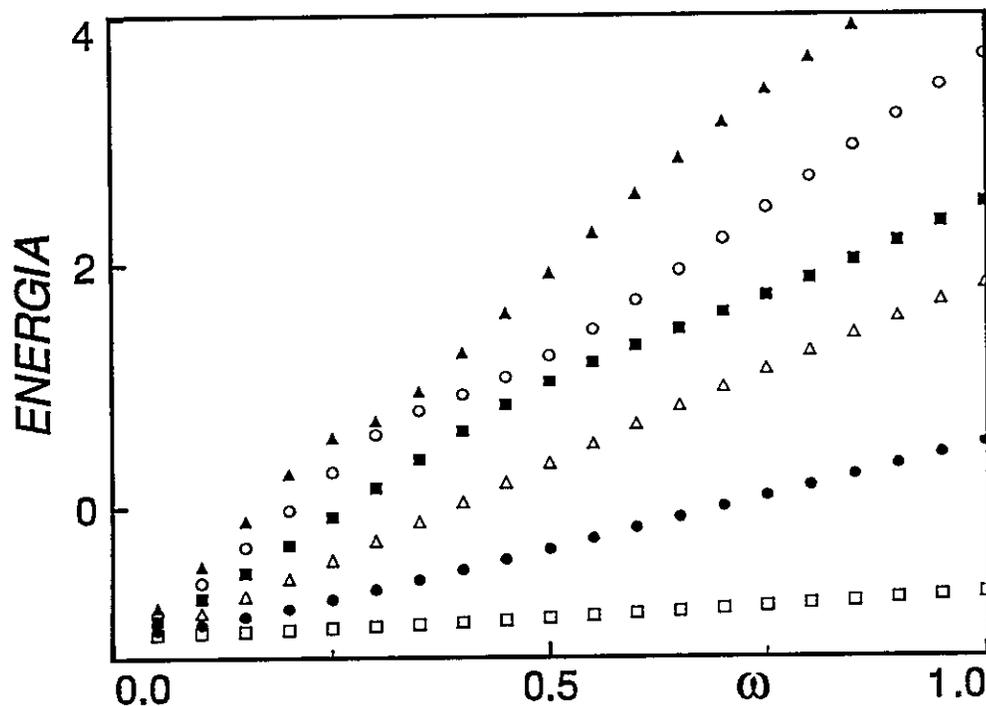
Un análisis más detallado de la información numérica disponible permite inferir que el error de BO en la estimación del doblete fundamental es cuadrático en  $g$  para valores pequeños de  $g$  y lineal para valores intermedios de dicho parámetro. Cuantitativamente, el error supera el 10 % cuando  $g$  supera el valor de  $\omega = 0.15$ .

Por otra parte, del análisis de los resultados de Figs. A06 y A07 para las zonas de gran distorsión ( $\omega$  pequeño y/o  $g$  grande) se concluye que el ancho del doblete fundamental varía en la forma

$$E_1 - E_0 \approx \omega \exp \left[ -\frac{X_M}{\omega} \sqrt{\frac{2V_M}{D}} \right]$$

siendo  $V_M$  la altura de la barrera central.

Una manera de verificar la calidad de la aproximación de BO en mayor extensión consiste en estudiar la dependencia de los niveles de energía obtenidos mediante la solución numérica exacta en función de  $\omega$  y comparar con la estructura de los dos potenciales adiabáticos correspondientes. En el caso de cuatro sitios y para frecuencias bajas debe gobernar el potencial adiabático inferior,  $V_{(-)}$ . A medida que la frecuencia aumenta debe manifestarse en el espectro energético el efecto del potencial superior  $V_{(+)}$ .

Fig. A08: Niveles de energía para  $D = 0.06$ .

La Fig. A08 muestra los primeros niveles de energía en función de  $\omega$  para  $D = 0.06$ , en ella es fácil corroborar el contenido del último párrafo del análisis de la figura anterior. Para frecuencias pequeñas el espectro ajusta perfectamente con los resultados obtenidos aplicando BO al potencial adiabático inferior,  $V_{(-)}$ , hecho que hemos verificado numéricamente. También hemos verificado que la aproximación BO se hace menos precisa a medida que aumenta la frecuencia. Esto último se torna particularmente notable cuando los niveles provenientes de  $V_{(-)}$  traslapan al potencial  $V_{(+)}$ , produciéndose eventualmente superposiciones entre los niveles de energía  $\{E_j^{(-)}\}$  y  $\{E_j^{(+)}\}$  provenientes de los potenciales  $V_{(-)}$  y  $V_{(+)}$ , respectivamente. El último efecto es notable, vale decir, el error se incrementa fuertemente cuando  $E_j^{(-)} \approx E_l^{(+)}$ , pues existe una “repulsión” entre estos niveles debido a los efectos no adiabáticos [4].

El importante efecto recién comentado también explica, en parte, que el doblete de menor energía resulta más estrecho al efectuar un cálculo cuántico exacto, en comparación al resultado BO. De hecho, el doblete fundamental, asociado con  $V_{(-)}$ , consta

de un estado en la RI  $A_1$ , que corresponde a  $E_0^{(-)}$  y un estado en la RI  $B_1$  que corresponde a  $E_1^{(-)}$ . A su vez, el potencial  $V_{(+)}$  tiene su *estado base* en la RI  $B_1$ , digamos  $E_0^{(+)}$ , y su primer estado excitado en la RI  $A_1$  y lo denotamos por  $E_1^{(+)}$ . Debido a que la separación entre los estados tipo  $B_1$ ,  $E_0^{(+)} - E_1^{(-)}$ , es menor que  $E_1^{(+)} - E_0^{(-)}$ , separación entre los estados tipo  $A_1$ , ocurre que los primeros se repelen más fuertemente que los segundos (los estados  $A_1$  y  $B_1$  no interactúan entre sí). Esto último implica un acercamiento relativo  $E_0^{(-)} \leftrightarrow E_1^{(-)}$ ; es decir, hay un estrechamiento del doblete fundamental debido a efectos no adiabáticos. Esta argumentación apunta en el mismo sentido que la asociada al reforzamiento de la barrera adiabática en el potencial  $V_{corr}(X)$ , aunque ambas explicaciones son independientes.

### 3.4 Caracterización de la Distorsión

En lo que sigue caracterizaremos el grado de distorsión del sistema usando criterios directamente asociados con la variable fonónica  $X$ , que mide la magnitud de la dimerización. Llamemos  $P(X)$  a la probabilidad que la dimerización del sistema valga  $X$ . Cuando el sistema está dimerizado se tiene que  $P(X)$  es una distribución bimodal con dos máximos simétricos asociados a la amplitud de la dimerización  $\bar{X}$ ; en cambio, para un sistema no distorsionado se tendrá que  $P(X)$  es una distribución unimodal, con un máximo en  $X = 0$ . La amplitud de los máximos de  $P(X)$  crecerá en correspondencia con el grado de dimerización, disminuyendo al mismo tiempo el valor de  $P(0)$ . En el límite adiabático se espera que los máximos de  $P(X)$  coincidan con los mínimos del potencial adiabático:  $\bar{X} = X_M$ ; en tal límite la distribución  $P(X)$  se torna unimodal al desaparecer la barrera central del potencial adiabático.

A efecto de conocer cualitativamente la forma de  $P(X)$  usualmente se recurre a la comparación con una expresión de valor conocido en los casos límites. Nosotros consideraremos una usada anteriormente [4,45] que está definida por

$$\mathcal{K} = \frac{\langle X^4 \rangle}{\langle X^2 \rangle^2}, \quad (38)$$

en que los promedios se toman en el estado fundamental del sistema. La comparación

se hace con la aproximación armónica para la descripción de los mínimos del potencial adiabático; en tal caso se tiene

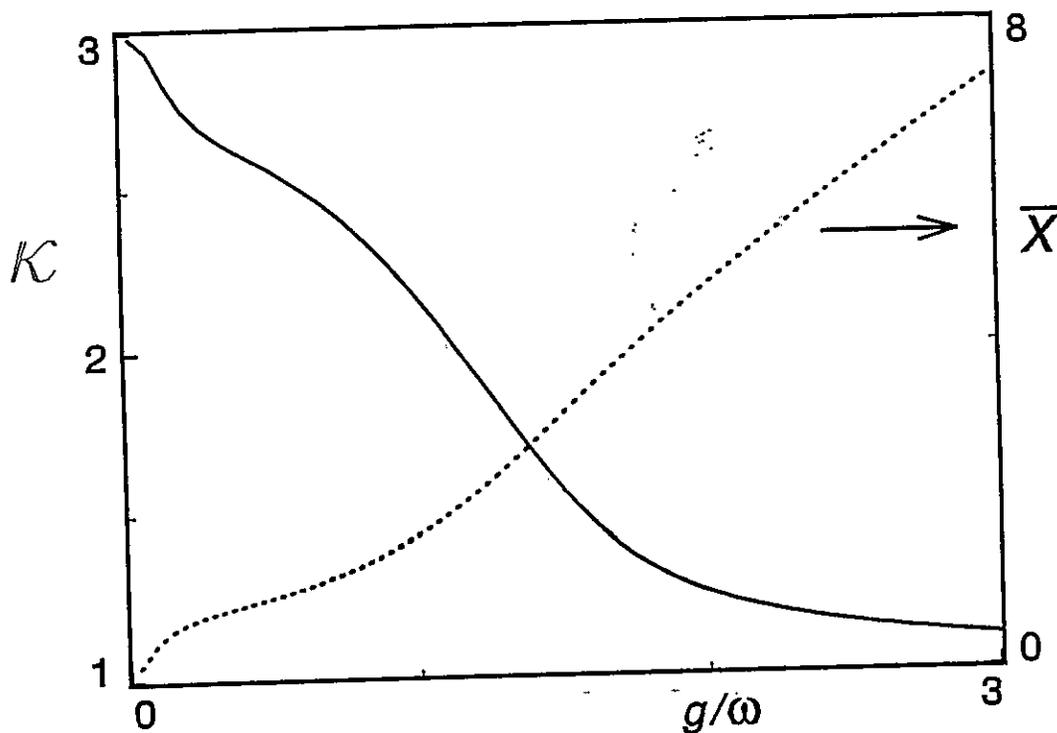
$$\langle X^2 \rangle = \bar{X}^2 + X_0^2 \qquad \langle X^4 \rangle = \bar{X}^4 + 6\bar{X}^2 X_0^2 + 3X_0^4$$

donde  $X_0$  representa la desviación cuadrática media de la probabilidad en torno a los máximos localizados en  $\pm\bar{X}$ ; dicho de otro modo,  $X_0$  corresponde al ancho del *peak* de  $P(X)$  en torno a los máximos  $\pm\bar{X}$ .

Para comprender el modo en que se relaciona  $\mathcal{K}$  con la forma de  $P(X)$  notemos que:

- En ausencia de distorsión la desviación cuadrática media del operador  $X$ , a la que denominamos  $X_0$ , excede significativamente la amplitud de dimerización  $\bar{X}$ . Se cumple entonces la desigualdad  $\bar{X} \ll X_0$  y por lo tanto  $\mathcal{K} \approx 3$ .
- Por otra parte, si el sistema está fuertemente distorsionado, la amplitud de dimerización domina fuertemente sobre las fluctuaciones cuánticas del operador posición cumpliéndose que  $\bar{X} \gg X_0$ ; en este caso  $\mathcal{K} \approx 1$ .

Fig. A09: Parámetro  $\mathcal{K}$  para potencial adiabático fijo:  $D = 0.06$ .



En Fig. A09 se muestra  $\mathcal{K}$  en función de  $g/\omega$  para  $D = 0.06$ ; es decir, para un potencial adiabático fijo. Puesto que  $D > D_{cr}$  el potencial presenta dos mínimos simétricos separados por una barrera central. La línea punteada corresponde a  $\sqrt{\langle X^2 \rangle}$ .

El caso límite  $g/\omega \rightarrow 0$  corresponde a  $\omega \rightarrow \infty$  no existiendo distorsión y  $\mathcal{K}$  toma el valor 3. Saliendo de tal límite se aprecia claramente en el extremo izquierdo una abrupta caída de  $\mathcal{K}$  coincidente con el rápido crecimiento de la amplitud de la distorsión. Esta relación de la velocidad del descenso de  $\mathcal{K}$  con la velocidad del aumento de la amplitud de la distorsión a medida que crece el valor  $g/\omega$  se observa hasta aproximadamente  $g = 2\omega$ . Para  $g > 2\omega$  la amplitud de la distorsión crece linealmente y  $\mathcal{K}$  tiende monótonamente al valor asintótico 1, valor característico del estado distorsionado que hemos asociado con una distribución  $P(X)$  fuertemente bimodal.

De manera un poco más precisa, el valor intermedio de  $\mathcal{K} \approx 2$  se alcanza cuando el primer estado excitado es atrapado por la barrera central y se combina en un doblete con el estado fundamental, situación que ocurre cuando  $\omega$  es aproximadamente tres veces la altura de la barrera central. Se tiene entonces que, no obstante el alto valor de la frecuencia existe un significativo grado de dimerización; esto último está ratificado por el valor de  $\mathcal{K}$ , así como por el valor relativamente grande de  $\sqrt{\langle X^2 \rangle} \approx 2.2$ .

La Fig. A10 muestra la dependencia de  $\mathcal{K}$  en función de la interacción espín-red  $g$ , para  $\omega = 0.05$ ; es decir, en este caso el potencial adiabático está cambiando de forma, teniéndose el caso altamente distorsionado hacia la derecha del gráfico, mientras que si  $g \rightarrow 0$  corresponde al caso sin distorsión. Se observa que la transición a un régimen distorsionado ocurre de manera abrupta en un estrecho rango de la constante de interacción. Esta caída está asociada a la aparición de la barrera central adiabática; su carácter tan abrupto se debe al pequeño valor de  $\omega$  considerado.

Para contrastar en la Fig. A11 se muestra  $\mathcal{K}$  considerando una frecuencia mayor,  $\omega = 0.15$ . En este caso la caída de  $\mathcal{K} \approx 3$  a  $\mathcal{K} \approx 1$  ocurre lentamente con el crecimiento de la interacción  $g$ . Lo último significa que no basta la aparición de la barrera adiabática para que el sistema se dimerice, sino que ésta debe ser apreciablemente mayor que  $\omega$ .

Fig. A10: Parámetro  $\mathcal{K}$  para  $\omega = 0.05$  y potencial adiabático variable.

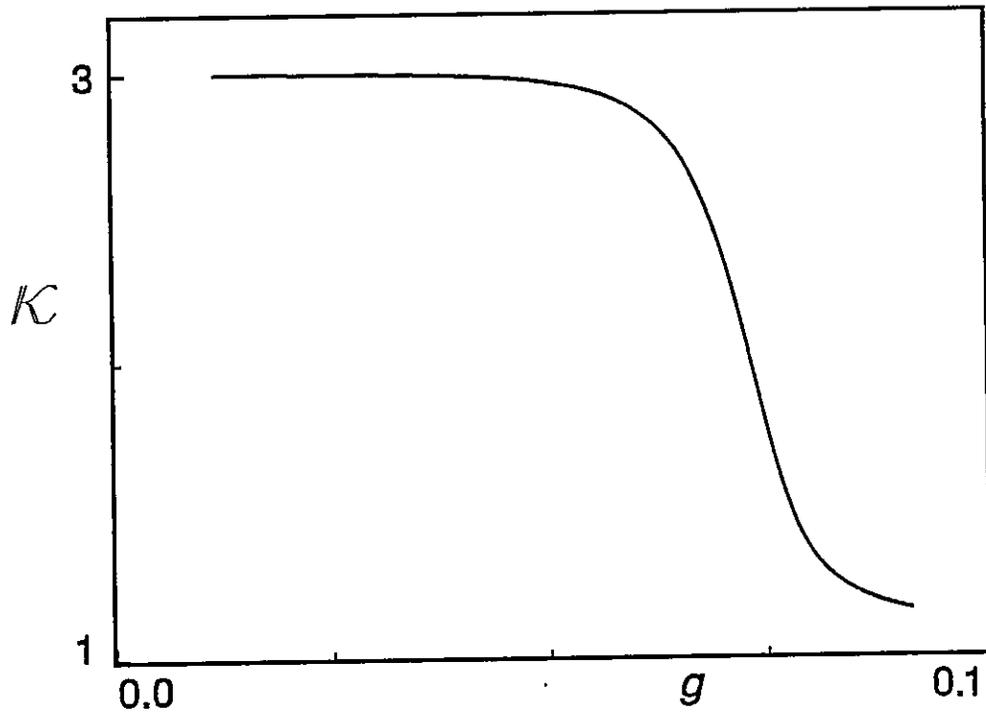
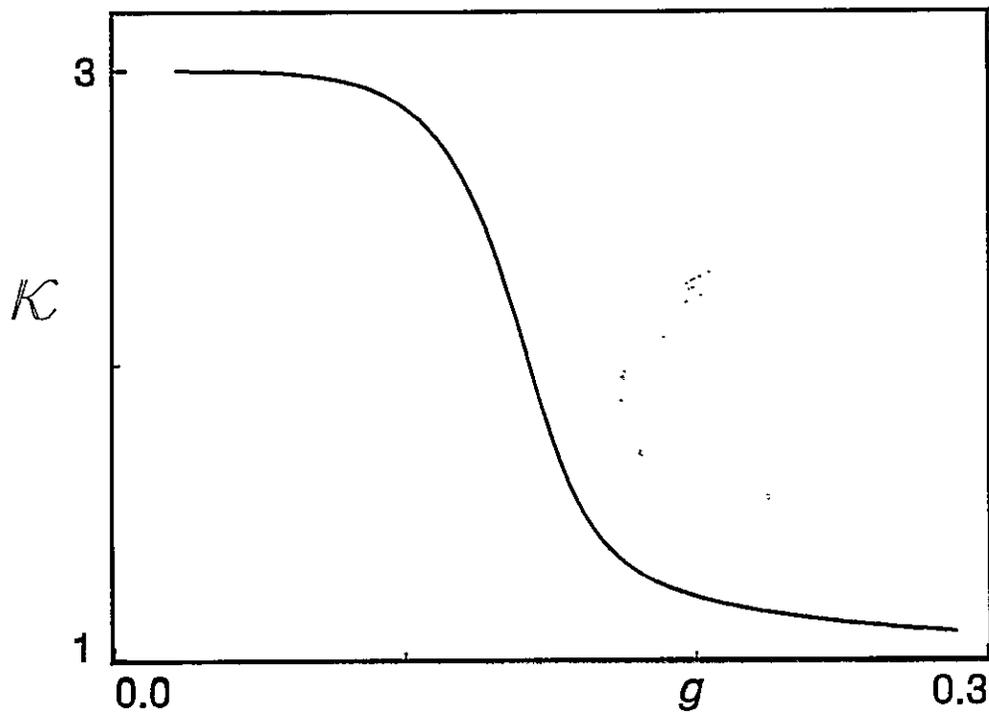


Fig. A11: Parámetro  $\mathcal{K}$  para  $\omega = 0.15$  y potencial adiabático variable.



### 3.5 Correlación Espín-Espín

El sistema en estudio es un modelo de Heisenberg con interacciones antiferromagnéticas,  $J_1 > 0$ ,  $J_2 > 0$ , el cual está acoplado a los desplazamientos de la red. A temperatura nula y en ausencia de la interacción espín-red el sistema de espines se ordena con primeros vecinos antiparalelos y paralelos los segundos vecinos; ésto en el régimen no frustrado ( $J_1 > J_2$  para  $N = 4$ , y  $J_1 > 2J_2$  para  $N = 6$ ). Esta precisa orientación entre los segundos vecinos se altera al considerar la interacción espín-red, disminuyendo el grado de correlación ferromagnética a segundos vecinos a medida que la interacción  $g$  aumenta. En el caso extremo en que el sistema está completamente dimerizado, la calificación de segundos vecinos pierde completamente sentido, no habiendo correlación alguna entre los espines respectivos.

De acuerdo a lo anterior emplearemos la correlación entre segundos vecinos como una medida del grado de dimerización del sistema; introduzcamos la magnitud  $C_2$ , definida mediante

$$C_2 \equiv \frac{4}{N} \sum_{\ell=1}^N \langle \vec{S}_\ell \cdot \vec{S}_{\ell+2} \rangle.$$

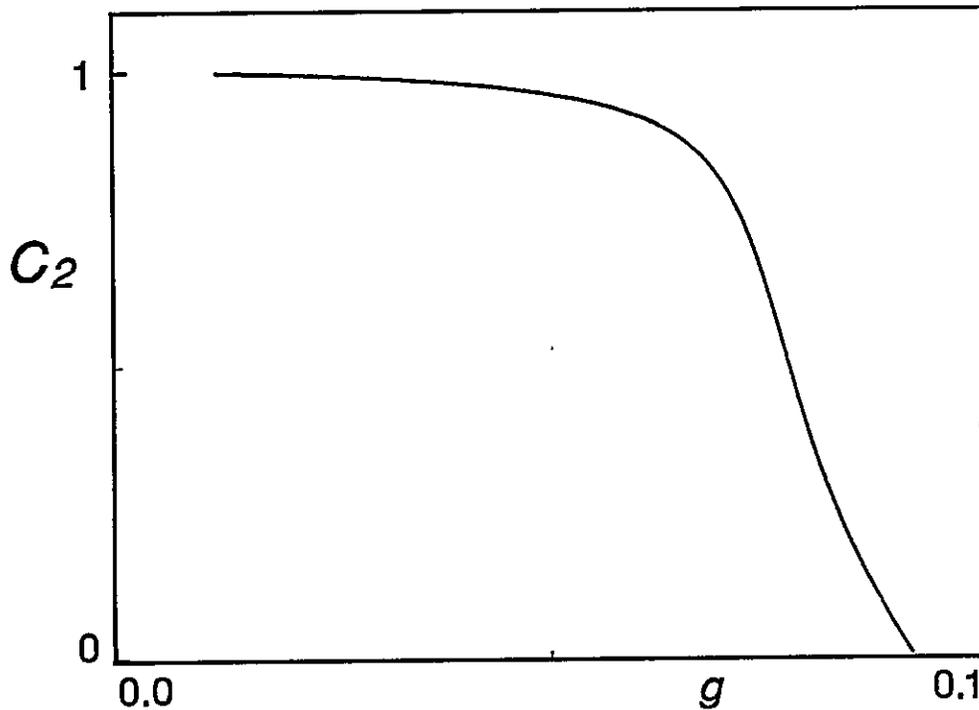
De acuerdo al factor de normalización,  $C_2$  alcanza el valor 1 cuando los espines segundos vecinos son perfectamente paralelos y disminuye a medida que se pierde el anterior ordenamiento. En particular, cuando el sistema está en el estado fundamental se tiene:

- Si el acoplamiento electrón-fonón es nulo, entonces  $S = 0$  y  $S' = S'' = N/2$ , existiendo orden ferromagnético a segundos vecinos (estamos en el caso  $J_1 > J_2$  y  $N = 4$ ), de modo que  $C_2 = 1$ .
- Cuando el acoplamiento electrón-fonón alcanza el máximo valor físicamente aceptable, el sistema está completamente dimerizado y  $C_2 = 0$ .

El resultado gráfico del anterior análisis se aprecia en la Fig. A12, allí  $\omega = 0.05$ ; se observa que en un amplio rango de valores de la constante de acoplamiento  $g$ , la correlación entre segundos vecinos permanece próxima a la unidad presentando una leve disminución con el aumento de  $g$ . Cuando  $g$  alcanza el valor crítico  $g_{cr} = \sqrt{2\omega D_{cr}}$ , el valor de  $C_2$  ha disminuido apenas un 10% respecto al caso  $g = 0$ . Para  $g > g_{cr}$

la correlación de espín  $C_2$  exhibe una rápida caída coincidente con el surgimiento del estado distorsionado. La correlación tiende a cero para un valor de  $g$  ligeramente menor que el correspondiente a la cota superior del parámetro  $D$  dada por la expresión (20).

Fig. A12: Correlación de espín a segundos vecinos para  $\omega = 0.05$ .



### 3.6 Energías Espín-Red y Espín-Espín

Los valores medios de la interacción espín-red y del cuadrado del operador fonónico  $a$ , satisfacen la identidad

$$\langle H_{S-Red} \rangle = -2\omega \langle a^2 \rangle \quad (39)$$

en que los paréntesis angulares denotan el valor esperado del operador considerado en un estado propio del Hamiltoniano del sistema dado por la expresión (3). La demostración de la expresión (39) es sencilla, se debe evaluar el conmutador  $[H, a^2]$  y luego calcular el valor medio de conmutador en un estado propio de  $H$ , resultado que es obviamente nulo; de allí se infiere la identidad (39). En nuestro estudio, dicha igualdad se usó como *test* sobre la precisión de los cálculos numéricos.

Para caracterizar el estado del sistema en base a las energías de interacción espín-espín y la de espín-red consideraremos la cantidad adimensional

$$R = \frac{\langle H_{S-red} \rangle}{\langle H_S \rangle}$$

esta expresión tiene la ventaja de poder ser cotejada con una imagen clásica de la distorsión. En efecto, en un cuadro clásico la distorsión estática se cuantifica mediante el desplazamiento de la red correspondiente al valor del mínimo del potencial,  $X = X_M$ , en tal caso el acoplamiento efectivo entre espines primeros vecinos es  $J_{l,l+1} = J_1 - X(-)$ .<sup>1</sup> En este marco el sistema está completamente dimerizado cuando  $X = J_1$  en cuyo caso se cumple

$$J_{1,2} = J_{3,4} = 2J_1 \quad \text{y} \quad J_{2,3} = J_{4,1} = 0,$$

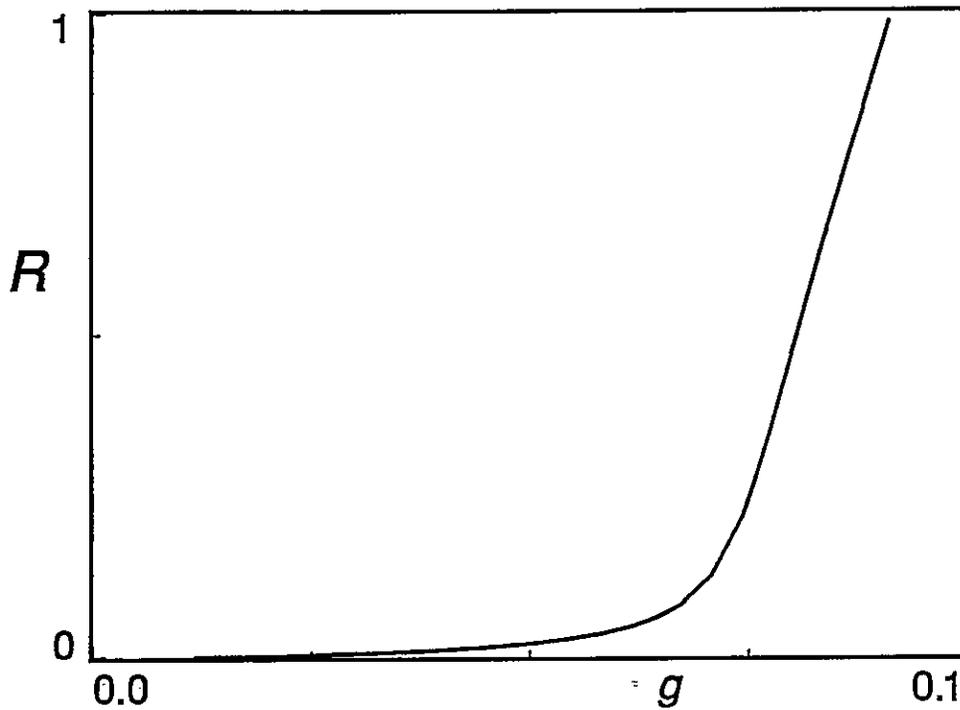
se sigue entonces que

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = \langle \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 \rangle = -\frac{3}{4} \quad \text{y} \quad \langle \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 \rangle = \langle \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1 \rangle = 0,$$

y por lo tanto se tiene

$$\langle H_S \rangle \sim -\frac{3}{2}J_1 \quad \text{y} \quad \langle H_{S-red} \rangle \sim -\frac{3}{2}X$$

Se concluye entonces que para una dimerización estática  $R \sim X/J_1 = 1$ . El comportamiento de  $R$  en términos de la constante de acoplamiento  $g$  se muestra en **Fig. A13**, en ella se aprecian dos regímenes de crecimiento de  $R$  con el aumento de  $g$ . Inicialmente muy lento para luego cambiar abruptamente a un régimen lineal. Es interesante comparar **Fig. A12** con **Fig. A13**, se aprecia que la zona en que  $R \ll 1$  se corresponde bastante bien con aquella en que la correlación de espines segundos vecinos  $C_2$  es básicamente ferromagnética. A su vez el crecimiento abrupto de  $R$  ocurre aproximadamente en el rango de  $g$  donde  $C_2$  cae abruptamente, en plena concordancia con el surgimiento del estado distorsionado. **Fig. A13** muestra además que, en el límite de perfecta dimerización (descrito por la relación (20)) se cumple bastante bien la relación  $R = 1$ , no obstante provenir ésta de una imagen clásica.

Fig. A13: Parámetro  $R$  para  $\omega = 0.05$ .

### 3.7 Interacción Frustrada y Distorsión de Espín-Peierls

Con interacción a segundos vecinos el caso  $N = 4$  es anómalo respecto a otros valores de  $N$ , pues entonces el número de parejas de segundos vecinos es  $N/2$ , mientras que para  $N > 4$  hay  $N$  parejas. Consideraremos separadamente los anillos con  $N = 4$  y  $N = 6$ .

El cúmulo de 4 sitios con la simetría del cuadrado pertenece al grupo  $C_{4v}$ . Sin embargo, para el caso  $J_1 = J_2$ , la topología del sistema corresponde a la de un tetraedro, de modo que la simetría aumenta bruscamente de  $C_{4v}$  a  $T_d$ .

En este caso particular se frustrará la interacción ferromagnética pues los espines primeros vecinos se disponen en los vértices de un triángulo. En efecto, consideremos una cara del tetraedro, usando una imagen semi-clásica tenemos que los espines localizados en dos de los vértices del triángulo tienden a orientarse antiparalelamente; al considerar ahora el tercer vértice del tetraedro, no tenemos ninguna orientación posible que sea favorable energéticamente, pues al disponer dicho espín antiparalelo a uno de los ya considerados,

él se orientará paralelo al otro espín. Este efecto se conoce como “frustración”, siendo especialmente relevante en redes triangulares antiferromagnéticas.

Para este caso particular  $J_1 = J_2$ , las representaciones irreducibles  $A_1$  y  $B_1$  de  $C_{4v}$  (asociadas al estado fundamental del sistema) se funden en la representación irreducible bidimensional  $E$  del grupo tetraédrico  $T_d$ . Esta degeneración del estado base ( $E_1 = E_0$ ) hace que el tiempo de túnel sea infinito. No obstante, la aproximación de BO es incapaz para dar cuenta de tal degeneración. Sin embargo en este caso  $D_{cr} = 0$ , de modo que la altura de la barrera central es máxima; por esta razón la aproximación de BO lleva a un tiempo de túnel muy grande, aunque finito.

Por otra parte, al tenerse que el estado base corresponde a una RI bidimensional de  $T_d$  (la RI  $E$ ), la distorsión de Peierls se puede asimilar formalmente al efecto Jahn-Teller, pudiendo esta ocurrir *incluso en ausencia de acoplamiento espín-red*. De hecho, el efecto Jahn-Teller corresponde a una reducción espontánea de la simetría, donde la molécula “adapta” su topología a la forma de los orbitales moleculares; la degeneración se pierde debido a esta reducción de la simetría.

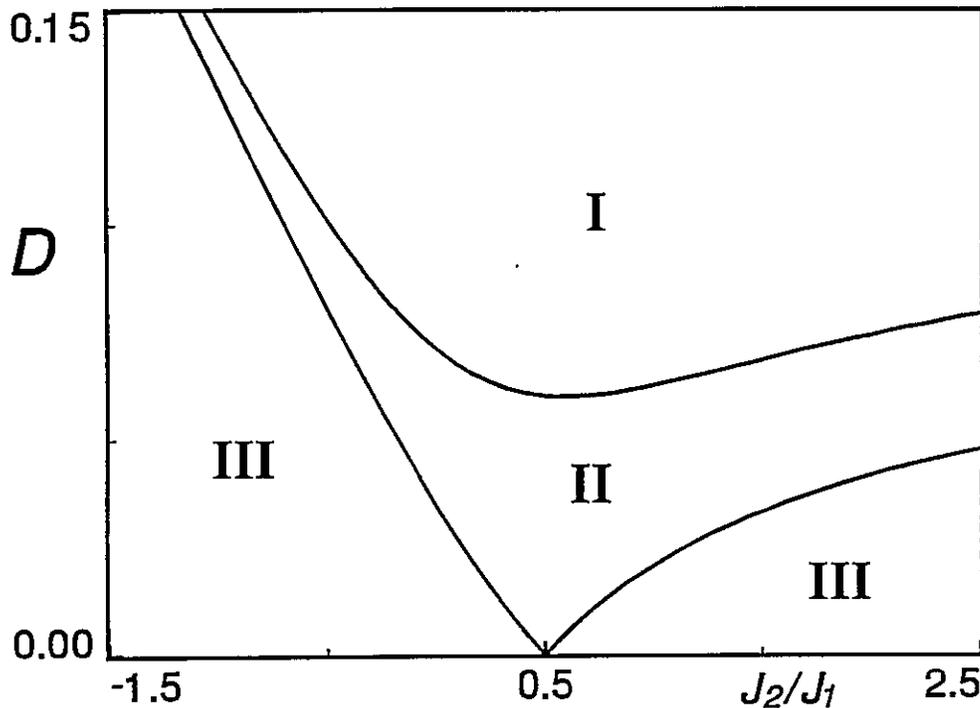
Para el caso genérico de un sistema de Heisenberg con interacción hasta segundos vecinos con  $N$  par y  $N > 4$ , la condición de frustración corresponde a  $J_1 = 2J_2$  [53,55]. A continuación estudiaremos el problema de la frustración para un anillo de seis sitios.

Recordemos que en el caso de cuatro sitios el análisis adiabático nos brindó información respecto de las características globales del sistema; p. ej. determinamos la condición para que el sistema pueda sustentar una distorsión. En vista de lo anterior, empezaremos por un estudio adiabático del cúmulo de 6 sitios. Sin embargo, como hemos dicho, en este caso ya no es posible llevar a cabo la tarea en términos de expresiones analíticas simples, debiéndose recurrir en gran medida al cálculo numérico; la metodología para determinar el rango de parámetros en que existe distorsión fue desarrollada en el Capítulo 2.

El mapa de fases del sistema (en la aproximación adiabática) se muestra en la Fig. A14; se usa como parámetros la magnitud  $D$  y la razón  $J_2/J_1$ . La región central, denotada

por **II**, corresponde a la fase distorsionada. Si los parámetros están en las regiones señaladas con **III** el sistema no admite distorsión de Peierls. Por último, la región **I** corresponde a distorsiones de gran amplitud, fuera del rango de validez del modelo.

Fig. A14: Diagrama de fase en aproximación adiabática para  $N = 6$ .



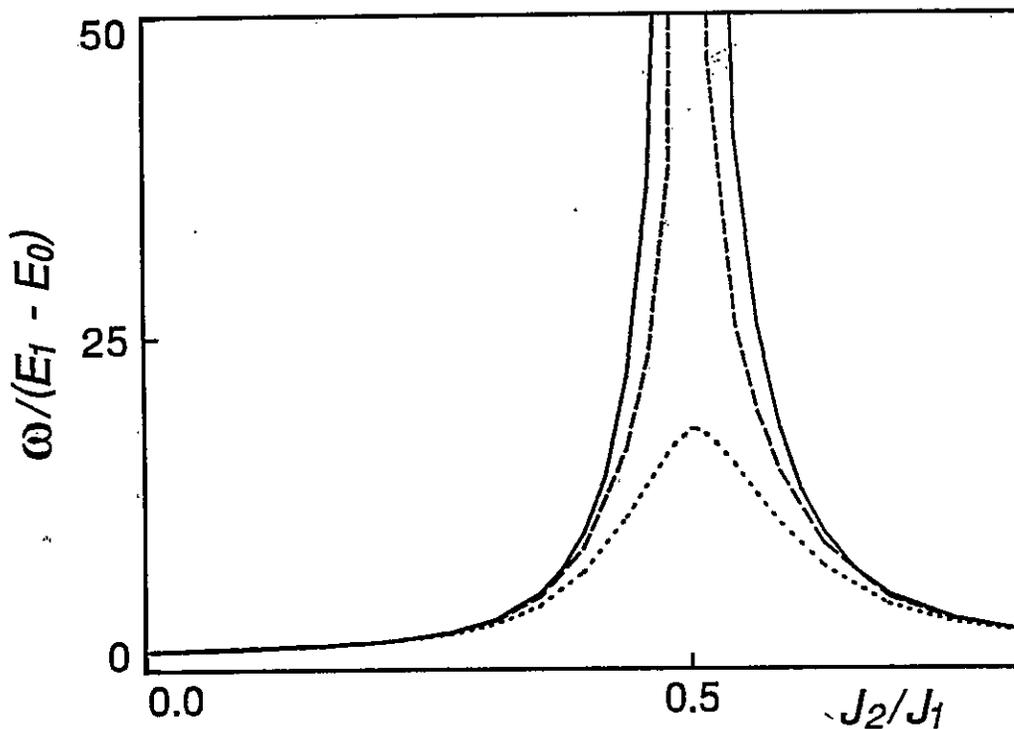
Una característica notable que apreciamos en la figura es que, para un valor fijo del cociente  $J_2/J_1$ , el sistema pasa de un estado no distorsionado a la fase de espín-Peierls al aumentar  $D (= g^2/3\omega)$ ; llamaremos  $D_{cr}(J_2/J_1)$  a la curva límite que separa estas dos fases. Es especialmente interesante notar que  $D_{cr} = 0$  cuando se cumple la condición de frustración  $J_2/J_1 = 1/2$ ; de este modo, en la vecindad del caso frustrado bastan valores muy pequeños del acoplamiento espín-fonón para tener un estado de Peierls. La interpretación física de este efecto es directa. Al considerar una red rígida, la energía magnética del sistema es maximal debido al carácter frustrado de la interacción anti-ferromagnética (como antes explicáramos); ahora bien, al permitir desplazamientos de las posiciones de equilibrio de la red, el sistema tenderá "ávidamente" a modificar esta topología frustrante a efecto de bajar la energía magnética. De hecho, una vez ocurrida

la dimerización desaparece la frustración pues el apareamiento antiferromagnético se da preferencialmente entre los sitios que se han apareado en dímeros.

Al considerar una frecuencia fonónica no nula,  $\omega \neq 0$  (o equivalentemente, una masa iónica  $M \neq \infty$ ), el carácter cuántico de los desplazamientos de la red permite "efecto túnel" entre los dos mínimos del potencial adiabático, lo cual extiende el rango de parámetros en que aparece la fase no distorsionada; al mismo tiempo, se torna difusa la frontera entre tal fase y el estado dimerizado. Una vez introducidos estos efectos cuánticos una medida cuantitativa del grado de dimerización de la red corresponde a la razón entre los tiempos de túnel y de vibración de la red,  $T/\tau = \omega/(E_1 - E_0)$ , como se expresa en relación (36) y la discusión en torno a ella.

En Fig. A15 graficamos esta razón de tiempos  $T/\tau$  en función de  $J_2/J_1$  para  $J_1 = 0.25$ , y  $D = 0.01667$ ; esto corresponde a una recta horizontal en el diagrama de fases de la Fig. A14. Los resultados de la solución exacta se muestran mediante la línea continua, la línea punteada representa los resultados obtenidos mediante BO mientras que la línea quebrada representa aquellos obtenidos mediante la versión corregida de BO que incluye parcialmente el efecto del campo de contraste (gauge).

Fig. A15: Razón  $T/\tau$  para  $N = 6$ .



De acuerdo a Fig. A15, podemos constatar que el tiempo de túnel es considerablemente mayor que el de vibración de la red,  $T \gg \tau$ , sólo en la región I de Fig. A14, donde hay distorsión en el contexto de la aproximación adiabática. El hecho que el tiempo de túnel tienda a infinito en la vecindad de la condición de frustración estática,  $J_1 = 2J_2$ , confirma que la distorsión de Peierls es reforzada por la frustración.

En el caso no adiabático también es posible definir la condición de frustración antiferromagnética como aquella donde el tiempo de túnel va a infinito,  $T \rightarrow \infty$ . Esta definición, bastante natural, equivale a la condición que degeneren los dos niveles de menor energía; vale decir que, al efectuar los cálculos cuánticos exactos coincidan los estados bases de las RIs  $A_1$  y  $B_1$  para el caso  $S = 0$ .

De acuerdo al valor de los parámetros empleados en Fig. A15, la condición de frustración corresponde a  $J_1 = 2.00128J_2$ , para  $\omega = 0.05$ . A modo de contraste, usando el mismo valor de  $D$  de Fig. A15 pero triplicando el valor de la frecuencia fonónica,  $\omega = 0.15$ , la frustración ocurre para  $J_1 = 2.00353J_2$ . De estos resultados podemos inferir que los efectos dinámicos apenas modifican la condición de frustración del límite adiabático, esto último ocurre incluso al considerar frecuencias fonónicas relativamente altas.

La Fig. A15 también nos muestra que la aproximación de BO no es suficientemente precisa en la vecindad de la condición de frustración, ella conduce siempre a tiempos de túnel finitos, incluso para  $J_1 = 2J_2$ , sólo que en tal caso el valor crece considerablemente. Por su parte BO corregido es mejor en la vecindad de la condición de frustración, llevando a tiempos de túnel infinitos justo en el caso  $J_1 = 2J_2$ , aunque hay un sensible apartamiento de los resultados exactos en la vecindad de la condición de frustración, pues allí los dos potenciales adiabáticos inferiores se intersectan en  $X = 0$ , lo que limita el rango de validez de la versión "corregida" de BO. No obstante, esta aproximación es considerablemente mejor que la versión usual de BO en todo el rango de parámetros que hemos considerado.

## Capítulo 4

### CONCLUSIONES

Hemos estudiado un modelo de Heisenberg–Peierls con interacción de intercambio hasta segundos vecinos. Para ello se resolvió exactamente el modelo para anillos de cuatro y seis sitios, manteniendo el *status* cuántico de los desplazamientos de la red. Se re-tuvo sólo el modo de vibración de período dos (vector de onda  $k = \pi$ ) relevante en la transición de espín–Peierls. La solución cuántica exacta se comparó con los resultados del análisis adiabático (donde los desplazamientos de la red son netamente clásicos), con la aproximación de Born–Oppenheimer (BO) y con una versión corregida de esta aproximación; estos dos últimos casos introducen *a posteriori* el *status* cuántico de las vibraciones de la red.

En términos globales las conclusiones son de dos tipos:

- Las asociadas a la física del sistema considerado, en particular sus características en el espacio de parámetros que lo describen.
- Las concernientes al grado de validez de distintas aproximaciones usualmente empleadas en la literatura.

Para evitar duplicación de comentarios cruzados, ambos tipos de conclusiones serán recapituladas en conjunto.

1. Al considerar la naturaleza cuántica de los desplazamientos iónicos, la fase de

Peierls deja de ser una distorsión estacionaria, al menos al considerar cúmulos finitos. De hecho, los dos posibles estados de dimerización de la red,  $[1 \leftrightarrow 2, 3 \leftrightarrow 4, \dots]$  y  $[N \leftrightarrow 1, 2 \leftrightarrow 3, \dots]$ , se intercambian entre sí debido al "efecto túnel". El tiempo de túnel  $T$  crece con la masa iónica  $M$ , tendiendo a infinito en el límite adiabático (clásico),  $M \rightarrow \infty$ , o alternativamente  $\omega \rightarrow 0$ .

Dado el carácter dinámico de la distorsión de Peierls, para clasificar de manera precisa el grado de dimerización del sistema es necesario comparar los tiempos de túnel y vibración de la red.

En analogía con la distorsión de Peierls convencional [16], asociada a electrones itinerantes, es plausible que en el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty$ ) el tiempo de túnel se torne infinito, al menos para temperatura nula. Si  $T \neq 0$ , la longitud de coherencia se torna finita, esperándose la existencia de efecto túnel aún para el límite termodinámico.

2. La aproximación adiabática, a pesar de sus limitaciones, nos provee de un criterio cualitativo para visualizar físicamente esta fenomenología; ésto a través del llamado "Potencial Adiabático". Si la interacción espín-red supera cierto valor crítico,  $D > D_{cr}$ , el potencial presenta dos mínimos separados por una "barrera adiabática", existiendo un único mínimo en caso contrario. En el caso  $N = 4$ ,  $D_{cr} = |J_1 - J_2|/6$ ; la Fig. A14 muestra  $D_{cr}$  para  $N = 6$ .

Ahora bien, cuando el potencial adiabático presenta dos mínimos tiene sentido hablar de distorsión de Peierls si la altura de la barrera adiabática  $V_M$  supera largamente la energía del estado fundamental, pues el "efecto túnel" resulta fuertemente inhibido; en tal caso cada mínimo corresponde a uno de los dos posibles estados de Peierls.

A la inversa, si la energía del estado fundamental supera la altura de la barrera, o bien esta última no existe (es decir el potencial adiabático presenta un único mínimo central), la fase de Peierls no está presente.

Cuando la energía base es comparable con la altura de la barrera adiabática, entonces resulta difuso el concepto de estado de Peierls, existiendo un intercambio del sistema entre ambos mínimos en tiempos comparables con los de vibración de

la red.

No obstante, de acuerdo a nuestros cálculos cuánticos exactos, basta una barrera adiabática relativamente pequeña para que la fase de Peierls se empiece a manifestar; p. ej. para  $\omega = 2V_M$  hemos obtenido tiempos de túnel unas 5.5 veces superior al período de vibración de la red. Ahora bien, si mantenemos el potencial adiabático fijo; es decir,  $D, J_1, J_2$  fijos y disminuimos  $\omega$  bastante por debajo de  $V_M$ , entonces el tiempo de túnel se incrementa exponencialmente con  $1/\omega$ .

Lo anterior pone claramente de manifiesto la necesidad que el tratamiento de los sistemas 1D debe considerar la energía de punto cero en la espectro.

3. Al considerar el límite adiabático ( $\omega \rightarrow 0$ ) e interacciones antiferromagnéticas,  $J_1, J_2 > 0$ , la transición de Peierls es siempre de *segundo orden*; ella ocurre cuando el mínimo de  $V_{ad}(X)$  en  $X = 0$  se transforma en un máximo local, apareciendo dos mínimos laterales  $\pm X_M$ , que se separan *continuamente* del origen.

En contraste, al considerar acoplamientos mixtos ( $J_1 < 0, J_2 > 0$ ), puede aparecer una transición de primer orden a la fase dimerizada (ello corresponde al caso  $0.25 < J_2/|J_1| < 0.554\dots$ ).

4. Como ya indicáramos, para valores fijos de  $J_1$  y  $J_2$  la distorsión aparece al incrementar  $D$  por encima de cierto valor crítico  $D_{cr}$ . No obstante,  $D_{cr}$  se anula para la condición de frustración magnética de la red. Tal condición corresponde a  $J_1 = J_2$  en el caso  $N = 4$ , y  $J_1 = 2J_2$  para  $N = 6$  (o más generalmente para  $N$  par,  $N \geq 6$ ). De acuerdo a lo anterior, en la vecindad de la condición de frustración es suficiente un pequeño valor de  $D$  para que el sistema sustente una distorsión.

Al realizar cálculos cuánticos exactos se concluye que el tiempo de túnel se torna infinito en la vecindad de la condición de frustración, teniéndose en tal caso una distorsión rigurosamente estática (a pesar del carácter cuántico). Por otro lado, el efecto de la interacción espín-red apenas modifica la condición "estática" de frustración recién estipulada; de hecho, aún para frecuencias tan grandes como  $\omega = 0.6J_1$  y  $D = 0.067J_1$ , apenas se modifica en un 0.2 % la condición de frustración  $J_1 = 2J_2$ .

5. El espectro de energía determinado con la aproximación de Born–Oppenheimer difiere muy poco del obtenido mediante el cálculo exacto, incluso para frecuencias fonónicas moderadamente altas.

No obstante la aproximación de BO trabaja bien especialmente para el estado fundamental y en un amplio rango de frecuencias, ella falla cuando los niveles de energía pertenecientes al potencial adiabático inferior se acercan a los provenientes de potenciales adiabáticos de más alta energía (asociados a excitaciones magnéticas), pudiendo llegar a tener efectos dramáticos. Sin embargo, debemos precisar que en rigor, sólo es posible asociar niveles de energía con potenciales adiabáticos en el contexto de la aproximación BO. Al ocurrir las dificultades recién indicadas, carece de todo sentido una asociación entre niveles de energía y potenciales adiabáticos.

Cuando se cumple la condición de frustración los dos potenciales adiabáticos inferiores se tocan en un punto, resultando por tanto bastante inadecuada la aproximación de Born–Oppenheimer (ver por ejemplo Fig. A15).

Como es sabido [54], BO ofrece una cota inferior para la energía del estado base. También BO predice tiempos de túnel *inferiores* a los entregados por los cálculos exactos,  $T_{BO} < T_{Exacto}$ . Lo último pareciera sorprendente ya que BO usualmente se considera una aproximación semi-clásica y el “efecto túnel” es netamente cuántico. Sin embargo, es necesario recordar que BO *restaura a posteriori y de manera aproximada el carácter cuántico de los desplazamientos de la red*. No existe ninguna dificultad conceptual en aceptar nuestro resultado. Vale decir, una vez restaurado el *status* cuántico de las variables fonónicas, se exageran efectos netamente cuánticos, como el “efecto túnel”.

Hemos referido la existencia de una versión corregida de BO, la cual conduce a resultados asombrosamente precisos, al menos para los niveles de menor energía.

Usando la versión corregida de la aproximación BO, hemos explicado la desigualdad  $T_{BO} < T_{Exacto}$  en base al hecho que el potencial adiabático corregido, que describe muy bien la solución cuántica exacta, muestra un incremento de la barrera adiabática en relación a Born–Oppenheimer.

# Bibliografía

- [1] M. Elgueta, C. Esparza and J. Rössler; *The non-adiabatic Peierls-Heisenberg model in finite clusters. Jour. Phys. Condensed Matter* **6**, 4361-4374 (1994).
- [2] C. Kittel; *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- [3] P. L. Taylor; *A Quantum Approach to the Solid State*. Englewood Cliffs, New York 1970.
- [4] M. Cárdenas, D. Gottlieb and J. Rössler; *Exact and Adiabatic Solutions for a Spinless Peierls-Hubbard Model in a Finite Cluster*, *Phys. Rev. B* **48**, pp 10719-10727 (1993).
- [5] M. C. Cross and D. S. Fisher; *Phys. Rev.* **19**, 402 (1979).
- [6] R. E. Peierls; *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, p. 108 (1955).
- [7] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. A* **223**, 296, (1954).
- [8] L. R. Melby *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3374 (1962).
- [9] K. Krogmann and H. D. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358**, 67 (1968).
- [10] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, and A. J. Heeger; *Phys. Rev. B* **13**, 5111 (1976).
- [11] F. Denoyer *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **35**, 445, (1975).
- [12] H. P. Werner, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. K. Kremer, M. Gehrke, A. Aumüller, P. Erk and S. Hünig; *Solid State Comm.* **69**, 1127 (1989).

- [13] R. J. Visser, S. Oostra, C. Vettier and J. Voiron; *Phys. Rev. B* **28**, 2074 (1983).
- [14] S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrance, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober and J. C. Bonner; *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976).
- [15] L. D. Landau and E. M. Lifshitz; *Statistical Physics*, Pergamon Press, p.482 (1958).
- [16] P. A. Lee, T. Rice and P.W. Anderson; *Phys. Rev. Lett.* **31**, 462 (1973).
- [17] K. Kuboki and H. Fukuyama; *Journal Phys. Soc. Japan* **56**, 3126 (1987).
- [18] J. Hubbard; *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238, (1963).
- [19] J. Hubbard; *Proc. Roy. Soc. A* **281**, 401, (1964).
- [20] J. Hirsch; *Phys. Rev. Letts.* **51**, 296 (1983).
- [21] E. Fradklyn and J. Hirsch; *Phys. Rev. B* **27**, 1680 (1983) *y referencias allí citadas*.
- [22] T. Jordan and E. Wigner; *Z. Phys.* **47**, 631, (1928).
- [23] E. R. Gagliano, C. R. Proetto and C. A. Balseiro; *Phys. Rev. B* **36**, 2257, (1987).
- [24] Y. R. Wang; *Phys. Rev. B* **43**, 3786, (1991).
- [25] J. Ambjorn and G. Semenoff; *Phys. Rev. Lett. B* **226**, 107, (1989).
- [26] K. A. Chao, J. Spalek and A. M. Oleś; *Phys. Rev. B* **18**, 3453, (1978).
- [27] G. Beni and P. Pincus; *Phys. Rev. B* **9**, 2963, (1964).
- [28] J. Hubbard; *Phys. Rev. B* **17**, 494, (1978).
- [29] J. E. Hirsch and D. J. Scalapino; *Phys. Rev. B* **27**, 7169 (1983) *y Phys. Rev. B* **29**, 5554 (1984).
- [30] J. Rössler, B. Fernández and M. Kiwi; *Phys. Rev. B* **24**, 5299, (1981).
- [31] S. Tang and J. E. Hirsch; *Phys. Rev. B* **37**, 9546, (1988).
- [32] J. E. Hirsch; *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1317, (1985).

- [33] J. E. Hirsch; *Phys. Rev. B* **35**, 8726, (1987).
- [34] T. D. Schultz and R. A. Craven; *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, edited by J. T. Devresse, R. P. Evrard and V. E. van Doren, (Plenum Press, 1979).
- [35] E. H. Lieb and D. C. Mattis; *Mathematical Physics in One Dimension. Exactly soluble Models of interacting particles* (Academic Press, New York, 1966).
- [36] E. H. Lieb and F. Y. Wu; *Phys. Rev. Lett.* **B 20**, 1445, (1968).
- [37] H. Shiba; *Phys. Rev. B* **6**, 930, (1972).
- [38] G. Gómez-Santos; *Phys. Rev B* **41**, 6788 (1990).
- [39] J. Rössler and D. Gottlieb; Competition between Charge and Bond Waves in Interacting Electron Systems, *Journal of Physics, Condensed Matter* **2**, 3723-3735 (1990).
- [40] D. Gottlieb, M. Montenegro, C. Millán, V. Díaz and K. Hallberg; *Solid State Comm.* **84**, 585, (1992).
- [41] J. E. Hirsch, D. J. Scalapino, R. L. Sugar and R. Blakenbecler; *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1628, (1981) y *Phys. Rev. B* **20**, 5033, (1982).
- [42] J. E. Hirsch; *Phys. Rev. B* **28**, 4059, (1983).
- [43] W. Schmidt and M. Schreiber; *Z. Phys. B* **62**, 423, (1986).
- [44] J-I. Takimoto and Y. Toyozawa; *Jour. Phys. Soc. Japan* **52**, 4331 (1983).
- [45] C. R. Proetto and L. M. Falicov; *Phys. Rev. B* **39**, 7545, (1989).
- [46] G. Cabrera; *International Jour. of Modern Physics B* **4**, 1671 (1990).
- [47] D. Gottlieb and M. Lagos; *Phys. Rev. B* **39**, 2960, (1989).
- [48] H. Q. Lin and J. E. Hirsch; *Phys. Rev. B* **35**, 3359, (1987).
- [49] M. Elgueta; *Estudio de un Modelo de Spin-Peierls con Vibraciones Cuantizadas*, Tesis Fac. de Ciencias U. de Chile (1992).

- [50] M. Tinkham; *Group Theory and Quantum mechanics*; McGraw-Hill (1964).
- [51] Morton Hamermesh; *Group Theory and its Applications to Physical Problems*; Addison Wesley (1964).
- [52] J. Rössler B. *Apuntes Personales*.
- [53] A. Pimpinelli; *Phys. Rev. B* **43**, 3710 (1991).
- [54] V.S. Brattsev; *Soviet Phys. Doklady* **10**; 44 (1965); ver también S. Epstein; *Jour. of Chem. Phys.* **44**, 836 (1966).
- [55] D.J. Klein; *J. Phys. A* **15**, 661 (1982).
- [56] J.C. Bonner, H.W.J. Blöte, H. Beck and G. Müller; *Physics in One Dimension*, edited by J. Bernasconi and T. Schneider; Springer-Verlag (1981); pág. 115.
- [57] Hao Bai-Lin; *Chaos* World Scientific Publishing Co. (1985).

# PARTE B

## Capítulo 1

### PRESENTACIÓN

Esta segunda parte de la presente tesis trata algunos aspectos del fascinante y cada vez más popular campo de la Simulación Computacional de Sistemas Dinámicos; nos restringiremos al ámbito de la Dinámica Molecular. Para referencias generales ver [1-7].

Desde el trabajo pionero de A. Rahman [8], concerniente al estudio computacional de un sistema de átomos interactuando con potenciales continuos,<sup>1</sup> enfocado especialmente a la obtención de información que pudiera ser comparada directamente con los resultados experimentales, diversos otros resultados de experimentos computacionales fueron poniendo paulatinamente en evidencia que las propiedades de sistemas físicos simulados en el computador son similares a las que presentan los materiales en el laboratorio.

El reconocimiento de la posibilidad de realizar experimentos computacionales, cuyos resultados pudieran ser cotejados en un mismo plano de credibilidad con la información genuinamente experimental, ha despertado un interés creciente en diversas áreas del conocimiento. Desde el punto de vista práctico, tal descripción de propiedades de sistemas reales simples resulta muy atractiva *per se*. Existe además otra potencialidad subyacente en las técnicas de simulación; ella es, la posibilidad de *experimentar a precisión de máquina con la teoría*, hecho que constituye un acontecimiento otrora difícil de realizar.

Nuestro interés se concentra en algunos aspectos básicos de las técnicas desarrolladas

---

<sup>1</sup>Estudios numéricos previos consideraron potenciales tipo *esferas duras*.

para el control de la Temperatura en un experimento computacional típico. El tema se desarrolla en cuatro capítulos. Luego de esta presentación, en el Capítulo 2 se da un vistazo general de carácter cualitativo al campo, estableciendo los nexos con la investigación teórica y con la experimental —en el sentido convencional del término—. El capítulo brinda el marco de referencia para localizar la temática que nos motiva.

En el Capítulo 3 se hace una descripción de los diferentes artificios de carácter no estocástico que comunmente se emplean para constreñir la temperatura del sistema en el experimento computacional asociado a un sistema físico en equilibrio. Renormalización de velocidades, introducción de fuerzas de carácter viscoso y la formulación de una dinámica extendida. De la anterior descripción surge la motivación de este trabajo.

En el Capítulo 4 se formula nuestro procedimiento para constreñir la energía cinética sin salir del marco de la dinámica newtoniana interpartícula. El soporte formal del método está en el carácter impulsivo de las fuerzas que rigen la evolución del sistema.

El procedimiento que proponemos consiste en un Runge-Kutta de primer orden para propagar el *momentum* lineal de cada partícula; el incremento de tiempo del muestreo se determina dinámicamente monitoreando la evolución de la energía cinética. El método está relacionado directamente con la teoría formal y, además, entrega a modo de sub-producto, valores de magnitudes medibles experimentalmente.

Por otra parte, asumiendo que el Virial de Clausius cambia desde un instante de tiempo al siguiente, debido exclusivamente al cambio en la posición de las partículas, se verifica que el mecanismo de iteración isotérmico propuesto, permite también conservar la presión del sistema. Lo anterior se desarrolla en el Apéndice A, luego de describir brevemente el método de Andersen para constreñir la Presión del sistema.

Superadas las dificultades de implementación, que se discuten en detalle, el método operó bien y con resultados satisfactorios. En el Apéndice B se intenta una explicación formal a la autoalimentación en el tiempo del método propuesto. Las conclusiones globales se presentan en el Capítulo 4.

Antes de concluir esta presentación quisieramos hacer una referencia a las circunstancias que llevaron al autor al campo de la Dinámica Molecular. Todo comenzó con el

estudio de autodifusión atómica en mezclas metálicas amorfas del tipo<sup>2</sup>  $Fe_xZr_{1-x}$ . Tales sistemas presentan una movilidad bajísima; los coeficientes de difusión, dependiendo de la concentración y temperatura, pueden llegar a  $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

El estudio numérico requería de modelos simples para los potenciales interatómicos y controlar muy bien la temperatura del sistema simulado. La idea de controlar la temperatura renormalizando las velocidades no fue satisfactoria, debido al efecto de tal renormalización en la evolución de la parte configuracional del sistema, que está directamente relacionada con la difusión que se pretendía estudiar. Las otras técnicas —discutidas también en el capítulo 3— fueron aprendidas después y tampoco se consideraron adecuadas. En el intertanto, el análisis de los resultados obtenidos durante las diversas pruebas, normalmente exitosos respecto de la distribución radial de partículas en función de la concentración, nos fueron convenciendo de la imposibilidad de conseguir difusiones tan bajas mediante dinámica molecular. El coeficiente de difusión era cualitativamente bien descrito por una dependencia del tipo Arrhenius, pero había un factor de escala que por varios órdenes de magnitud nos alejaba del valor experimental obtenido en el laboratorio; de hecho es posible encontrar en la literatura trabajos en que se comparan coeficientes de difusión, con lo cual se elude el problema del factor de escala. Los resultados obtenidos para la distribución radial de partículas, ya eran conocidos en la literatura, de modo que el trabajo realizado por nosotros no constituía un aporte genuino. Por lo anterior, el estudio debió abandonarse.

Posteriormente logramos comprender la razón por la cual la Dinámica Molecular no puede dar coeficientes de difusión tan bajos. Ocurrí que el coeficiente de difusión determinado desde gráficos del desplazamiento cuadrático medio de las partículas [9] es debido al reacomodo de la estructura local atómica y, en general, no está relacionado a la difusión de largo alcance, propia de las mezclas referidas.

En vista de lo anterior, la actividad se centró en el análisis de técnicas para constreñir la temperatura y presión a la luz de la copiosa literatura existente y culminó con parte de lo aquí expuesto [10].

---

<sup>2</sup>Se fabrican mediante el enfriamiento muy rápido desde el estado líquido, de manera que el material no tiene tiempo para cristalizar.

## Capítulo 2

# LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

### 2.1 Preámbulo

El progresivo uso de la Simulación Computacional ha provocado una revolución en el tratamiento de sistemas clásicos de muchos cuerpos. De carácter complementario a los métodos analíticos convencionales, la simulación computacional ha ejercido un fuerte impacto por los enormes avances obtenidos en diversos campos del conocimiento.

En el área aplicada, ella mediante, es posible predecir, por ejemplo, la manera cómo funcionará un mecanismo complejo, a efecto de evaluar su desempeño en diferentes condiciones de uso. Tales antecedentes posibilitan la toma de una óptima decisión tecnológica, en cuanto a diseño compatible con futuros requerimientos.

En el área de ciencias básicas el impacto ha sido doble. En primer lugar, auspiciosos resultados obtenidos mediante simulación han producido insospechados avances en áreas tradicionalmente reservadas a la mecánica estadística clásica, como es caso de la *teoría de líquidos*. Por otra parte, el vertiginoso desarrollo en tecnología de computadores ha extendido considerablemente el dominio de aplicación fructífera de la mecánica estadística clásica, incluyendo especialidades tales como: *físico-química, química-física, ciencia de materiales* y, progresivamente, *biofísica* y *bioquímica*.

Si bien las técnicas de simulación computacional asignan valores numéricos a estados físicos sin involucrar medidas en sistemas reales, ellas constituyen una poderosa

herramienta de carácter *cuasi*-experimental que, además de su valor intrínsecamente académico, en cuanto a reproducir en el computador el comportamiento de determinado modelo de una situación física, pueden resultar muy útiles en aquellas situaciones en que no existe plena concordancia entre la teoría y determinada evidencia experimental.

En la búsqueda de *verdades ocultas*, que originan la brecha de desacuerdos entre experimento y teoría que comentamos, el proceso de simulación usa el computador y el programa de simulación. Dicho programa *corriendo* en el computador define el experimento computacional, donde *efectos no lineales, ausencia de simetrías, gran número de grados de libertad, ...etc.* no constituyen obstáculo y pueden ser tratados a *precisión de máquina*, con la ventaja que condiciones ambientales e incluso las leyes físicas pueden ser variadas de una manera controlada. En otras palabras, el experimento computacional brinda la posibilidad de *experimentar con la teoría*, permitiendo además obtener información microscópica no accesible en un experimento de laboratorio, tal como aislar algún aspecto pertinente al fenómeno de interés; así por ejemplo, la evolución de un grado de libertad particular puede ser estudiada en detalle. De este modo la simulación puede, por una parte, facilitar la interpretación microscópica de la fenomenología y, por otra, ayudar a clarificar las ideas analíticas y dar directrices adecuadas para la formulación de un mejor modelo teórico para la situación en cuestión.

De lo anterior resulta claro que la trilogía,

Experimento de Laboratorio

Teoría

Experimento Computacional

constituye una manera mucho más efectiva para comprender la, muchas veces, misteriosa belleza que exhibe la naturaleza.

Uno de los principales atractivos que tienen los métodos de simulación, reside en el significativo hecho que un sistema constituido por un número relativamente pequeño de entidades individuales, típicamente de algunas centenas a varios miles, puede resultar muchas veces suficiente para simular el comportamiento de un sistema macroscópico

respecto de determinadas fenomenologías.

Las técnicas usadas en simulación computacional son de carácter:

- Estocástico, con los llamados métodos de Monte Carlo y,
- Determinista, en el marco de la llamada Dinámica Molecular

Ocasionalmente se emplean ambas combinadas. Sus características generales son el hecho que están basadas en una descripción *atómica* o *molecular* de los elementos constituyentes del sistema en estudio. El ingrediente común de ambas es la interacción entre las entidades constituyentes: iones, átomos, moléculas,...etc.; la diferencia reside en la manera como se consigue la evolución del sistema.

En el esquema de Monte Carlo se generan secuencias de configuraciones de carácter aleatorio de los elementos constituyentes; estas configuraciones satisfacen una densidad de probabilidad prescrita. Los promedios termodinámicos de interés se efectúan sobre un gran número de tales configuraciones; en este aspecto, el método puede considerarse como la realización *Gibbsiana* de la mecánica estadística. Puesto que la evolución del sistema sólo ocurre en el espacio de configuración, se trata de un método adecuado para el estudio de propiedades estáticas.

La denominación Dinámica Molecular, que a menudo abreviaremos con DM, hace referencia a la metodología que propaga la evolución del sistema mediante la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento del sistema de muchos cuerpos, de aquí el sustantivo *Dinámica*. Dichas ecuaciones deben expresarse en términos de coordenadas y *momenta* de las entidades constituyentes, hecho que motiva el adjetivo *Molecular*.

Sin embargo, es oportuno advertir que no siempre se trata de la formulación de la teoría clásica convencional; ésto es, la mecánica de Newton. Veremos que a efecto de lograr propósitos específicos durante el proceso de simulación, la formulación convencional ha debido, a veces, ser modificada dando lugar a la llamada *Dinámica Molecular no-newtoniana*. En cualquier caso, newtoniana o no-newtoniana, el objetivo de la DM es *seguir* la evolución de la trayectoria de fase del sistema para una dada formulación de la dinámica.

En el marco convencional la DM resulta ser un método adecuado para el estudio de propiedades tanto estáticas como dinámicas; ellas se determinan mediante promedios temporales de las magnitudes físicas pertinentes descritas en términos de posiciones, orientaciones, velocidades,...etc. El vínculo entre tales promedios temporales y los correspondientes a la asamblea estadística se establece asumiendo un comportamiento ergódico del sistema; en este sentido la dinámica molecular, en su forma newtoniana, puede considerarse como la realización de la formulación de Boltzmann de la mecánica estadística.

## 2.2 El Experimento Computacional

La simulación computacional de un experimento, de laboratorio o de teoría, comienza con el desarrollo de un modelo matemático del sistema físico de interés. Teniendo en cuenta que, si bien las disponibilidades computacionales pueden ser grandes —capacidad de almacenamiento y procesamiento de datos—, ellas son inevitablemente limitadas, de manera que el modelo debe ser similar a cualquier modelo teórico usual, en el sentido que debe ser lo suficientemente detallado para considerar los ingredientes físicos que se consideren fundamentales para dar cuenta de los efectos que se desea describir y, todavía, lo suficientemente simple de modo que los cálculos explícitos sean realizables.

El estado del sistema se define por las propiedades del conjunto de sus elementos constituyentes. Su evolución se rige por las ecuaciones de movimiento, leyes de interacción, principios de conservación y las condiciones de frontera. El proceso de simulación requiere considerar un estado inicial del sistema que permita inicializar el proceso de iteración.

La dinámica molecular puede ser considerada como el ejercicio teórico de resolver un problema de muchos cuerpos, en que las ecuaciones de movimiento se aproximan por ecuaciones de diferencias finitas y se resuelven para determinados instantes del tiempo. De este modo, el grueso de la labor computacional se reduce a determinar, *paso a paso* en el tiempo, el estado dinámico del sistema. Coordenadas, *momenta*, fuerzas, orientación...etc. son almacenadas para su ulterior análisis y determinación de propiedades de

interés.

Las ecuaciones discretizadas del modelo, expresadas como una secuencia de pasos de computación, que satisfacen los vínculos naturales del sistema físico con el que se desean cotejar los resultados, definen el programa de simulación. La ejecución en el computador de la versión codificada del programa sigue la evolución del modelo físico del sistema y define el *Experimento Computacional*. La salida *-output-* corresponde a los resultados de tal experimento.

La validación del modelo simulado requiere de la comparación satisfactoria de los resultados del experimento computacional con los resultados del experimento de laboratorio pertinente; por esta razón, el proceso de simulación debe reproducir los vínculos termodinámicos, tales como *presión, temperatura, densidad, ...etc.*, correspondientes a la situación de laboratorio con que se desea comparar.

A efecto de reproducir los vínculos termodinámicos, se han introducido distintos métodos o artificios en la prescripción que determina la evolución dinámica del sistema, resultando las formulaciones generalizadas referidas anteriormente

### 2.3 Acerca de los Algoritmos

Una etapa en la implementación de un experimento computacional consiste en aproximar las ecuaciones diferenciales que gobiernan la dinámica por ecuaciones de carácter algebraico. Estas ecuaciones algebraicas son llevadas a un programa de computación en la forma de una secuencia de instrucciones que definen el algoritmo numérico. Dicho algoritmo debe asegurar el cumplimiento de los vínculos naturales del modelo, tales como condiciones de borde y la constricción de las variables termodinámicas correspondientes a la situación que se desea describir, de acuerdo a lo esbozado en la sección anterior.

Una descripción detallada de los diferentes esquemas de algebrización de ecuaciones diferenciales puede encontrarse en textos de matemáticas aplicadas, o bien en las referencias generales de este trabajo [1-7].

Nuestro propósito aquí, es hacer referencia a una serie de criterios de carácter general que deben satisfacer los métodos de discretización y algoritmos. Para fijar ideas supondremos que la ecuación diferencial que se debe resolver corresponde a la función  $f$ , cuya variable independiente es el tiempo; esta función podría corresponder a una de las componentes del vector posición de una de las partículas del sistema. Sin pérdida de generalidad supondremos también que el dominio de la variable independiente  $t$  ha sido subdividido en intervalos regulares de magnitud  $\Delta t$ . De este modo tenemos que  $f$  resulta conocida solamente para valores del tiempo  $t$  que son múltiplos enteros de la unidad  $\Delta t$ , es decir  $f(t) \rightarrow f_n = f(n\Delta t)$ .

Puesto que se trata de aproximar una teoría formulada en variables continuas mediante valores discretos, el primer criterio que debe satisfacer la aproximación algebraica de la ecuación diferencial, es que ella debe reproducir a la ecuación que está aproximando en el límite cuando el incremento en la variable independiente, léase  $\Delta t$ , tiende a cero. Esta es la llamada condición de **Consistencia** de la aproximación.

El algoritmo debe ser **Preciso**. Con este adjetivo queremos decir que los valores computados de  $f_n$  se alejan poco de la solución *verdadera* de la ecuación diferencial.<sup>1</sup> El alejamiento de la solución aproximada respecto de la *verdadera* se debe a dos tipos de errores. En primer lugar, la discretización involucra un error debido al necesario *truncamiento* y, en segundo lugar, a errores de *redondeo* debidos al carácter finito de la aritmética que usa el computador para representar los números y realizar operaciones entre ellos.

Normalmente tratándose de sistemas de muchas partículas se desconoce la solución verdadera, y se debe usar como criterio de precisión la comparación de los valores numéricos del experimento computacional con aquellos obtenidos con otros métodos y que son aceptados como satisfactorios. Es claro entonces que un experimento computacional debe reproducir bien la información conocida para sistemas reales, de modo que las

---

<sup>1</sup>La solución verdadera es en general desconocida, excepto cuando se resuelve un problema de solución conocida, en cuyo caso el procedimiento constituye sólo un ejercicio numérico. Tal ejercicio puede, sin embargo, ser útil para formarse un cuadro cuantitativo acerca de la calidad de los algoritmos utilizados respecto de la solución exacta con que se compara.

predicciones del experimento sobre aquellas propiedades menos conocidas sean fiables.

La **Estabilidad** de un algoritmo está relacionada con la propagación de errores. Un algoritmo se dice estable, si la falta de precisión en una etapa del proceso de computación no conduce a una propagación significativa de carácter acumulativo del error, que pudiera, por ejemplo, conducir un proceso que *por física* debe ser convergente a uno divergente.

Finalmente, un algoritmo debe ser **Eficiente**, ello consiste en la capacidad para realizar óptimamente el cometido. En el caso de la DM se trata de avanzar rápido en el tiempo a efecto de maximizar el tiempo real simulado, con el mínimo número de iteraciones y sin sacrificar la calidad del proceso numérico. En la búsqueda de eficiencia surge de manera natural un compromiso entre la disponibilidad y costo del almacenamiento de la información con el costo de su procesamiento. No debe perderse de vista que la simulación de sistemas de cierto grado de complejidad, durante un breve tiempo real, puede requerir mucho tiempo de computación, incluso en un supercomputador.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, resulta claro que limitaciones de almacenamiento favorecen esquemas de pocas etapas para el tránsito al punto siguiente del dominio discretizado de la variable independiente. Las limitaciones en el tiempo de procesamiento, por su parte, favorecen el empleo de esquemas con un número bajo de operaciones aritméticas por cada partícula y por cada iteración temporal.

La precisión de un algoritmo es difícil de verificar directa e inmediatamente cada vez que se usa él; más aún, el conocimiento de ella podría resultar poco útil en el procedimiento iterativo global. En la práctica se consideran *a posteriori* criterios colectivos constituidos por una combinación de precisión y estabilidad. La descripción específica de esta combinación resulta muy fácil haciendo referencia a la simulación de un sistema en equilibrio termodinámico. En efecto, para un tal sistema se espera que los valores de las magnitudes que caracterizan la situación de equilibrio manifiesten una clara tendencia a un valor medio bien definido; además debe cumplirse que los valores instantáneos de tales magnitudes no presenten una dispersión significativa respecto del valor medio.

Este trabajo está limitado al proceso de simulación de sistemas tipo fluidos en perfecto

equilibrio termodinámico. El estado del sistema queda completamente determinado mediante la especificación de las variables de estado termodinámico y la ecuación que las relaciona. Otras magnitudes termodinámicas se expresan en términos de ellas.

Desde el punto de vista experimental, en el sentido tradicional del término, una manera de estudiar el comportamiento del sistema es fijar valores a dos variables de estado y medir el valor de una tercera, de este modo la ecuación de estado que las vincula puede ser determinada punto a punto en el diagrama de fases termodinámicas. El anterior esquema es también aplicable al proceso de Simulación Computacional.

Un típico experimento de Dinámica Molecular simula, como hemos dicho, la evolución temporal, gobernada por la dinámica pertinente, de un sistema de  $N$  partículas confinadas a determinados valores medios de sus variables de estado. Es decir, en el marco de la mecánica clásica, el experimento computacional además de estudiar la evolución de coordenadas y *momenta* de las partículas de acuerdo a las leyes de Newton, debe simultáneamente satisfacer las contrapartidas termodinámicas de interés.

Por ejemplo, simulando a volumen constante, la densidad la determina el número de partículas y el volumen de la celda computacional. La temperatura del sistema se determina mediante el principio de equipartición; normalmente ella se fija en la etapa inicial del proceso de simulación destinada a promover el equilibrio del sistema.

Lo anterior corresponde a definir un punto en el diagrama de fases, posteriormente el sistema se deja evolucionar en el tiempo de modo que las variables de estado y, por lo tanto, las funciones de estado alcancen sus reales valores de equilibrio. Son esos valores medios alcanzados por las variables de estado al final del proceso de simulación, los que definen el **punto** en el diagrama de fases termodinámicas del sistema para el cual las funciones de estado se consideran calculadas.<sup>2</sup>

Estudiar el comportamiento del sistema en otro punto del diagrama de fases termodinámicas, requiere repetir completamente el experimento computacional cambiando las condiciones pertinentes. Es de este modo como los experimentos numéricos pueden

---

<sup>2</sup>Para un sistema bien equilibrado los valores medios no deberían diferir mucho de los asignados inicialmente.

ser usados para predecir propiedades de sistemas reales, especialmente en regiones del diagrama de fases termodinámicas que son técnicamente difíciles de acceder experimentalmente. Lo anterior supone, claro está, un buen control de las variables de estado durante el experimento computacional.

## 2.4 TÉCNICAS DE CONSTRUCCIÓN CINÉTICA

La motivación original de este trabajo es la búsqueda de un mecanismo para propagar el sistema, de manera que su evolución sea compatible con la temperatura deseada. La temperatura se determina de la energía cinética mediante el *termómetro de gas ideal*. De modo que la simulación de un sistema isotérmico requiere que los *momenta* de las partículas evolucionen sobre una isocinética.

Por cierto, si en determinado instante de tiempo  $t$  la energía cinética del sistema es compatible con la temperatura deseada, nada garantiza que el estado del mismo propagado hasta un instante posterior, digamos  $t + \Delta t$ , sea compatible con la temperatura requerida.

Puede ocurrir que determinado algoritmo propague el sistema sobre una isocinética y otro algoritmo, incluso de mejor calidad formal, digamos por ejemplo con error de truncación de mayor orden, no logre tal cometido. También puede ocurrir que cierto algoritmo sea capaz de propagar el sistema, para dadas condiciones iniciales, de manera tal que la energía cinética fluctúe dentro de límites razonables, de modo que para efectos prácticos, se pueda considerar como evolución a energía cinética constante.

La anterior ha sido una preocupación desde que Rahman[8] inició la realización de experimentos computacionales de situaciones reales, con potenciales que dependen continuamente de la posición. Desde esa época se han considerado diversos mecanismos para corregir la incapacidad de un procedimiento numérico para conducir la evolución sobre una isocinética. En lo que sigue se describen tres métodos de uso común para constreñir la energía cinética en experimentos numéricos asociados a sistemas físicos en equilibrio. Nos limitamos a los métodos de naturaleza no estocástica.

### 2.4.1 Renormalización de Velocidades

Este método es el más antiguo que se conoce para fijar la temperatura. Consiste en multiplicar las velocidades con un factor determinado dinámicamente para corregir las desviaciones de la energía cinética de la correspondiente a la temperatura de referencia.

El procedimiento se visualiza de la siguiente manera: Sea  $\{\mathbf{v}_i(t) \mid i = 1, 2, 3, \dots\}$  el conjunto velocidad de las partículas al tiempo  $t$ ; asumiremos que la energía cinética  $K(t)$  corresponde a la temperatura de referencia. Sean ahora  $\{\mathbf{v}_i(t + \Delta t)\}$  las velocidades correspondientes al tiempo  $t + \Delta t$  obtenidas mediante el algoritmo de trabajo.

Supongamos que la energía cinética  $K(t + \Delta t)$  no lleva a la temperatura de referencia, escapando incluso a un margen aceptable de desviación; la renormalización en discusión se realiza multiplicando cada una de las velocidades al tiempo  $t + \Delta t$  por el factor

$$f = \sqrt{\frac{K(t)}{K(t + \Delta t)}} \quad (1)$$

Esta re-asignación de velocidades

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t)|_{nueva} \leftarrow f \mathbf{v}_i(t + \Delta t)|_{anterior} \quad (2)$$

garantiza que a las nuevas velocidades (recién obtenidas por escalamiento) corresponde una energía cinética cuyo valor, al tiempo  $t + \Delta t$ , es igual al que tenía el sistema en el instante anterior  $t$ .

El factor  $f$  es *menor*(*mayor*) que la unidad, si el algoritmo que propaga las velocidades provoca un *calentamiento*(*enfriamiento*) del sistema entre  $t$  y  $t + \Delta t$ . Un óptimo algoritmo para simulación isotérmica requiere que  $f$  sea igual a la unidad para cualquier valor de  $t$ .

Esta manera de conducir la evolución isocinética en un experimento computacional ha sido práctica común desde que Woodcock la usó por primera vez [11]. Este método fue enmarcado en una formulación de Hamilton/Lagrange agregando un potencial generalizado para satisfacer el vínculo no holonómico [12]. La fuerza asociada a dicho potencial se interpreta como el mecanismo que soporta el contacto con el termostato. Estos mismos resultados fueron obtenidos de una manera más directa, recurriendo a un

teorema relativo al cambio de energía en sistemas sometidos tanto a fuerzas conservativas como generalizadas [13].

Se demostró [12] que los valores medios de las magnitudes configuracionales (es decir, que dependen de la posición de las partículas solamente) difieren de los obtenidos en una asamblea microcanónica en términos del orden de  $1/N$ , siendo  $N$  el número de partículas del sistema. Nosé [14] demostró que el mecanismo de renormalización produce una asamblea cuya distribución difiere de una canónica en términos del orden de  $1/\sqrt{N}$ .

Si bien las pruebas formales referidas en el párrafo anterior pueden considerarse auspiciosas, es claro también que el *scaling* de velocidades da lugar a un aumento en la discontinuidad de la trayectoria de fase. Simulando sistemas en equilibrio termodinámico, es razonable esperar que el cálculo de magnitudes físicas *momenta*-dependientes disminuyan su confiabilidad debido al *scaling* en cuestión.

#### 2.4.2 El Termostato de Gauß

Aquí el proceso de simular el contacto del sistema con un baño térmico, se realiza introduciendo fuerzas de carácter generalizado que puedan realizar trabajo sobre el sistema. Las ecuaciones que satisfacen la restricción pueden encontrarse directamente desde el principio de Gauß de los vínculos mínimos [15]. En el caso que nos motiva, para mantener fija la energía cinética del sistema, el cambio en el tiempo del *momentum* de la  $i$ -ésima partícula se expresa [16-19]

$$\frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i - \alpha(t)\mathbf{p}_i(t) \quad (3)$$

en que  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza neta ejercida por las restantes partículas,  $\alpha(t)$  es un parámetro colectivo que juega el papel de un coeficiente de fricción. Este coeficiente, sin embargo, puede tomar valores positivos o negativos; su valor específico al tiempo  $t$  se determina imponiendo el vínculo correspondiente. Para una descripción continua de la condición de energía cinética,  $K(t) = \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}$ , constante, se tiene

$$\sum \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = 0 \quad (4)$$

La ecuación para  $\alpha$  al tiempo  $t$  resulta de combinar las ecuaciones (3) y (4), ella es

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t)}{K(t)} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln K(t) \Big|_{\alpha=0} \quad (5)$$

Si la descripción es discreta, como ocurre en dinámica molecular, la condición para  $\alpha$  deberá surgir de la manera como imponamos la condición de energía cinética constante y de las aproximaciones discretas que usemos para derivadas y/o integrales. De manera más explícita, si la condición de energía cinética constante la imponemos mediante ecuación (4), el coeficiente  $\alpha$  dependerá de la aproximación discreta para dicha expresión. Si, por el contrario, la condición de energía cinética constante entre  $t$  y  $t + \Delta t$  se impone de manera directa, es decir  $K(t) = K(t + \Delta t)$ , entonces  $\alpha$  dependerá de la aproximación discreta que empleemos para integrar la ecuación (3) y obtener los *momenta* en  $t + \Delta t$  para determinar la energía cinética en ese instante de tiempo.

### 2.4.3 El Formalismo Extendido de Nosé-Hoover

Es la manera de simular el contacto del sistema con el baño térmico introduciendo un grado de libertad extra (hecho que explica el adjetivo extendido) adimensional  $s$ , asociado a una "masa" efectiva  $Q$  de dimensiones energía  $\times$  (tiempo)<sup>2</sup>. Inicialmente desarrollado por Nosé [14,20], este método fue reformulado por Hoover [21] y en la actualidad es conocido como formalismo extendido de Nosé-Hoover (NH). Llamando  $\eta$  a la función del grado de libertad adicional definida por  $\eta = \frac{1}{s} \frac{ds}{dt}$ , las ecuaciones de movimiento para la posición y *momentum* de cada partícula real y para la variable  $\eta$  resultan

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i} \quad (6)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i - \eta(t)\mathbf{p}_i(t) \quad (7)$$

$$\frac{Q}{2} \frac{d\eta(t)}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{1}{2} g K_B T_r = \frac{1}{2} g K_B \{T(t) - T_r\} \quad (8)$$

$F_i$  es la fuerza total sobre la  $i$ -ésima partícula debida a las restantes  $N - 1$  partículas (reales) del sistema,  $g$  el número de grados de libertad del sistema real,  $K_B$ , la constante de Boltzmann y  $T_r$  la temperatura de referencia;  $T(t)$  denota la temperatura del sistema al tiempo  $t$ .

Observamos que el cambio en el momentum de las partículas reales, es el mismo que prescribe el método de Gauß mostrado en el apartado anterior, la diferencia está en que el *coeficiente de fricción*  $\eta$  obedece la ecuación de movimiento dada por (8).

La manera de operar del mecanismo es muy sencilla y sugerente. En efecto, si la temperatura del sistema al tiempo  $t$  es *mayor(menor)* que la de referencia, se tiene que, asumiendo  $Q$  positivo,  $\eta$  *aumenta(disminuye)*. Un valor de  $\eta$  positivo equivale a una fuerza de fricción en el sentido usual del término para la dinámica de las partículas del sistema real, de modo que el mecanismo de contacto le quita energía al sistema. Inversamente, si  $\eta$  es negativo el mecanismo termostático le entrega energía al sistema. Si el valor de  $Q$  fuera negativo, la explicación anterior sigue siendo válida con el cambio obvio en la argumentación.

Se ha demostrado que la función distribución de equilibrio asociada a la formulación de NH adopta la forma correspondiente a la de una canónica en el espacio de fase extendido. Esta formulación extendida fue generalizada [22], la principal conclusión de dicha generalización es el hecho que existen, en principio, infinitas maneras de generar una dinámica determinista que simule el comportamiento correspondiente a una asamblea canónica para un sistema físico dado.

La elegancia del formalismo extendido parece indiscutible. Sin embargo, existe una *laguna* tanto en la formulación extendida como en su generalización. Se trata del hecho que la "masa"  $Q$  asociada a la *coordenada*  $s$  no está definida.<sup>3</sup> La teoría nada dice respecto a la manera como debe ser determinado el valor de  $Q$ .

En la práctica, las personas que usan la técnica que discutimos, aparentemente quedan satisfechas con un valor de  $Q$  que genere resultados *razonables*; ésto es, un valor de

<sup>3</sup>En este sentido  $Q$  es similar al valor de la "masa" del pistón en la formulación isobárica debida a Andersen [36] que se describe en el Apéndice A.

$Q$  tal que las predicciones del experimento computacional concuerden con los valores obtenidos por otro mecanismo que ofrezca confianza.

Naturalmente esta manera de proceder pudiera constituir un motivo de duda respecto de la veracidad que pudieran tener las predicciones del método, especialmente en aquellos casos en que no se dispone de información experimental fidedigna para cotejar los resultados. Dicho lo anterior, justo es agregar que, a pesar de ello, el método se usa profusamente, hecho que puede constatararse en la literatura pertinente.

Por otra parte, en caso que la temperatura del sistema es la de referencia, el lado derecho de la ecuación (8) se anula idénticamente, de modo que la solución a la ecuación es  $\eta$  igual a una constante; esta constante necesariamente debe ser nula, pues si no lo fuera, significa la existencia de un mecanismo de fricción que cambia la energía cinética, situación que es inconsistente con la suposición que la temperatura del sistema es justamente la de referencia.

De acuerdo a lo anterior, ocurre entonces que si el algoritmo de trabajo es capaz de propagar isotérmicamente el estado mecánico del sistema, la dinámica del sistema real queda regida por la mutua interacción entre sus partículas, sin referencia al grado de libertad adicional  $s$ , ni a su "masa" asociada.<sup>4</sup> En otras palabras, si es posible encontrar un algoritmo que propague el sistema real (no extendido) sobre una isotérmica, la formulación extendida de NH se reduce a la mecánica newtoniana convencional; es decir la mecánica regida por:

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \frac{p_i(t)}{m_i}, \quad \frac{dp_i(t)}{dt} = F_i$$

<sup>4</sup>La formulación isotérmica de Berendsen *et al.* [23] considera también un coeficiente de viscosidad que se anula cada vez que la temperatura del sistema simulado coincide con la de referencia; sin embargo, dicha formulación incluye también fuerzas de naturaleza estocástica, razón por la cual aquí mencionamos la situación sólo por completitud.

## 2.5 Motivación y Declaración de Intenciones

La observación del hecho que de ser posible encontrar un mecanismo que sea capaz de propagar al sistema simulado desde un instante  $t$ , en que el sistema tiene la energía cinética correspondiente a la temperatura de referencia, al siguiente instante,  $t + \Delta t$ , sin cambiar el valor de la energía cinética, ocurriría que:

- El factor  $f$  con que se renormalizan las velocidades tendría el valor uno, de modo que el *scaling* no sería tal.
- El coeficiente de fricción en el formalismo gaussiano sería nulo.
- El grado de libertad adicional en el formalismo extendido de Nosé-Hoover carece de sentido, ya que el sistema extendido se reduce al sistema real, regido por la mutua interacción de las partículas

Es decir, en caso de existir un mecanismo para propagar isocinéticamente la evolución de un sistema en equilibrio, se hace innecesario escalar velocidades o introducir un coeficiente de fricción o tratarlo con la formulación extendida de NH.

La motivación de este trabajo fue buscar una manera de introducir el carácter isocinético sin modificar la dinámica newtoniana que rige la interacción interpartículas.

La visualización formal de lo anterior puede hacerse considerando que el conocimiento del sistema en cada instante de tiempo, digamos posición y velocidad de cada partícula, corresponde a una "foto instantánea" del mismo. Por otra parte, uno sabe que para un sistema conservativo en equilibrio, la energía fluctúa en torno a su valor medio y sus fluctuaciones dan cuenta del calor específico. Lo anterior en particular es cierto para la energía cinética.

Entonces, el objetivo de este trabajo fue buscar una manera de tomar las "instantáneas" del sistema, en aquellos tiempos en que la energía cinética toma su valor medio. Lo anterior se desarrolla en el capítulo siguiente.

## Capítulo 3

# MODELO PARA CONSTREÑIR LA ENERGÍA CINÉTICA

### 3.1 Antecedentes

En el capítulo anterior hemos descrito las características relevantes de las técnicas no estocásticas de uso común para constreñir la temperatura en experimentos computacionales de Dinámica Molecular asociados a sistemas físicos en equilibrio.

Ocurre que la óptima circunstancia es disponer de un método de iteración que considerando al sistema de partículas reales, interactuando en el marco de la mecánica clásica, permita satisfacer automáticamente el vínculo cinético.

Mostraremos en el presente capítulo un modelo de cálculo, que sin modificar la dinámica natural del sistema, prescrita por la mecánica clásica, conduce el sistema satisfaciendo *paso a paso* en el tiempo el vínculo requerido.

### 3.2 Formulación del Modelo

El método se formula en el marco de la descripción discreta del movimiento bajo fuerzas impulsivas de la mecánica clásica [24]. De este modo consideramos desde el comienzo el carácter discreto —y no continuo— del conocimiento de la trayectoria de fase del

sistema en estudio. La esencia del método consiste en determinar el incremento de tiempo requerido para iterar las ecuaciones de movimiento, bajo la condición de energía cinética constante, condición que corresponde a una evolución isotérmica del sistema.

Sea  $\{ \mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t) \mid i = 1 \rightarrow N \}$  las coordenadas del punto de fase del sistema al tiempo  $t$ . Supongamos que en ese instante el sistema tiene la energía cinética correspondiente a la temperatura  $a$  que se desea realizar el experimento computacional. El objetivo que perseguimos es *propagar* el estado dinámico del sistema hasta un instante de tiempo posterior, digamos  $t + \Delta t$ , manteniendo fija la energía cinética.

En el marco de la descripción discreta del movimiento de partículas bajo fuerzas impulsivas, se tiene que al tiempo  $t$  la  $i$ -ésima partícula es sometida a la fuerza  $\mathbf{F}_i(t)$  que se mantiene constante en el intervalo semiabierto  $[t, t + \Delta t)$ , sólo en el instante  $t + \Delta t$  cambia el valor de la fuerza a  $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ . El cambio en la cantidad de movimiento de dicha partícula entre  $t$  y  $t + \Delta t$  es igual al impulso de la fuerza  $\mathbf{F}_i(t)$  en el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , es decir

$$\mathbf{p}_i(t + \Delta t) - \mathbf{p}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)\Delta t \quad (9)$$

donde

$$\mathbf{F}_i(t) = \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij}(t) \quad \mathbf{F}_{ij}(t) = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)) = -\mathbf{F}_{ji}(t) \quad (10)$$

$\mathbf{F}_{ij}(t)$  es la fuerza al tiempo  $t$  que ejerce la partícula  $j$  ubicada en  $\mathbf{r}_j$  sobre la partícula  $i$  en  $\mathbf{r}_i$ , el apóstrofe indica que en la sumatoria se debe excluir el término  $j = i$ . El valor del *momentum* de cada partícula al tiempo  $t + \Delta t$  nos permite escribir la energía cinética del sistema para ese tiempo, ella resulta ser

$$K(t + \Delta t) = K(t) + B(t)\Delta t + \frac{1}{2}A(t)\Delta t^2 \quad (11)$$

en que  $B(t)$  y  $A(t)$  son las correlaciones instantáneas<sup>1</sup> velocidad-fuerza y aceleración-fuerza, definidas mediante

$$B(t) = \sum_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) \quad (12)$$

$$A(t) = \sum_i \mathbf{a}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) \quad (13)$$

<sup>1</sup>En general una función de correlación temporal se define para tiempos distintos  $t$  y  $t'$ , nosotros agregamos el adjetivo instantáneo para hacer referencia al hecho que  $t = t'$ .

respectivamente; la aceleración  $a_i$  está dada por  $a_i(t) = F_i(t)/m_i$ . La función  $B(t)$  es la llamada *potencia de las fuerzas*; en el lenguaje tradicional se llamó *actividad de las fuerzas* y corresponde a la tasa de trabajo mecánico que realizan las fuerzas consideradas.

La condición de evolución isocinética entre  $t$  y  $t + \Delta t$ , es decir  $K(t + \Delta t) = K(t)$ , brinda una expresión para  $\Delta t$  al tiempo  $t$ . De la ecuación (11) se tiene

$$\Delta t(t) \equiv \Delta t = -2 \frac{B(t)}{A(t)} \quad (14)$$

Puesto que para propagar el sistema hacia adelante en el tiempo necesitamos un  $\Delta t > 0$ , la expresión (14) impone una restricción de signo sobre la correlación velocidad-fuerza.  $B(t)$  debe ser negativa, ya que  $A(t)$  es una cantidad definida positiva. Entonces, si elegimos un tiempo inicial  $t$  tal que  $B(t)$  sea negativa, la ecuación (14) nos permite determinar el valor  $\Delta t$ . Con ese  $\Delta t$  calculamos el siguiente punto de fase  $\{r_i(t + \Delta t), p_i(t + \Delta t)\}$ ; de este modo podemos continuar el proceso un paso más, y así sucesivamente.<sup>2</sup>

Lo anterior supone que  $B(t)$  sea negativa para todo tiempo  $t$  de la sucesión de tiempos  $\{t_s\}$  generada en el experimento; la aplicación de esta metodología, discutida en la sección 3.4, mostró la factibilidad de un experimento computacional de estas características.

En el Apéndice A se plausibiliza formalmente que para un sistema conservativo, con la condición que la energía cinética y la energía potencial sean constantes independientemente una de la otra y que las velocidades evolucionen de acuerdo a ecuación (9), se cumple que  $B(t + \Delta t) = B(t)$ .

<sup>2</sup>Para clarificar el sentido de la aproximación en desarrollo consideraremos el caso de un oscilador armónico simple. La energía cinética media,  $\langle K \rangle$ , es la mitad de la energía potencial máxima; es decir,  $\langle K \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{2} k A^2$ , siendo  $k$  la constante elástica y  $A$  la elongación máxima. Existen dos valores de la amplitud para los cuales la energía cinética instantánea corresponde al valor medio de ella, esos valores son  $\pm A' = \pm A/\sqrt{2}$ , al pasar por ellos la partícula puede hacerlo acercándose o alejándose al punto de equilibrio. Entonces para simular la evolución de este oscilador que compatible con el principio de equipartición, debemos considerar como punto de partida aquel cuando la posición sea  $\pm A'$  y el movimiento sea alejándose del punto de equilibrio, de modo que  $B$  sea negativa.

### 3.3 Relación del Método con Propiedades Físicas

Mostraremos aquí que los resultados formales intrínsecos del proceso delineado en la sección anterior, tienen significado propio y están directamente relacionados con la física estadística y con la teoría hidrodinámica formal, por una parte, y con cantidades medibles experimentalmente, por otra.

- La primera corrección cuántica a la energía libre del sistema se evalúa con la magnitud  $A$ . En efecto, la corrección de orden  $\hbar^2$  está dada por [25]

$$\frac{\hbar^2}{24(k_B T)^2} \langle \langle \sum \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \rangle \rangle = \frac{\hbar^2}{24(k_B T)^2} \langle \langle A \rangle \rangle. \quad (15)$$

La autocorrelación de fuerzas<sup>3</sup>  $\langle \langle \nabla U(t) \cdot \nabla U(t') \rangle \rangle$  es una magnitud útil en la descripción de fluidos [26,27,28]. En particular para un fluido cuya energía configuracional se constituye como la superposición de las energías de interacción de pares de partículas, se demuestra que el valor de tal autocorrelación a tiempos iguales,<sup>4</sup> es el valor medio del cuadrado de la fuerza en el origen y está dado por [26]

$$\langle \langle |\nabla U(0)|^2 \rangle \rangle = \langle \langle F^2(0) \rangle \rangle = \frac{\rho k_B T}{3} \int \nabla^2 U(r) g(r) dr, \quad (16)$$

siendo  $\rho$  la densidad de número,  $N/V$ ;  $U(r)$  la energía potencial de interacción interpartícula y  $g(r)$  la función correlación de pares.

Para un sistema monocomponente la correlación instantánea aceleración-fuerza,  $A(t)$ , es esencialmente el cuadrado de la fuerza,  $F^2 = mA$ , cuyo promedio termodinámico, como hemos visto, es una constante. Ella se determina experimentalmente mediante dispersión inelástica de neutrones con gran transferencia de momentum [26].

Ahora bien, nuestro método de simulación dá de *yapa* los valores de  $A(t_i)$  para todos los instantes de tiempo del muestreo generados en el proceso. Tales valores permiten

<sup>3</sup>Con  $\langle \langle \dots \rangle \rangle$  denotamos el promedio estadístico de la magnitud considerada o su equivalente obtenido mediante el promedio temporal para sistemas ergódicos.

<sup>4</sup>Debido a la independencia del tiempo de la función distribución, los promedios estadísticos son independientes del tiempo y, por lo tanto, la función de correlación es invariante bajo traslación temporal —recuérdese que estamos invocando ergodicidad— de modo que su dependencia en el tiempo es a través de la diferencia  $t - t'$ ; entonces, decir a *tiempos iguales*, equivale a decir en el origen.

determinar a un costo computacional marginal su valor medio. Por otra parte,  $\langle\langle F^2 \rangle\rangle$  es el valor de la función memoria de la autocorrelación de velocidades evaluada en el origen y, a su vez, está relacionada con [28]

- La expansión de la función autocorrelación de velocidades para tiempos pequeños

$$Z(t) = \frac{k_B T}{m} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \Omega_E^2 t^2 + \dots \right\}, \quad (17)$$

donde

$$\Omega_E^2 = \frac{1}{3mk_B T} \langle\langle |F|^2 \rangle\rangle = \frac{1}{3k_B T} \langle\langle A \rangle\rangle, \quad (18)$$

$\Omega_E$  es la llamada frecuencia de Einstein del fluido y es esencialmente la frecuencia de oscilación de un átomo de un líquido en la *jaula* generada por sus átomos vecinos.  $\Omega_E^{-1}$  define la escala de tiempo característica de los líquidos.

- El factor de separación  $\alpha$  de dos especies isotópicas 1 y 2 entre dos fases  $A$  y  $B$  dado por [29]

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \frac{\hbar^2}{(k_B T)^3} \{ \langle\langle |\nabla U|^2 \rangle\rangle_B - \langle\langle |\nabla U|^2 \rangle\rangle_A \}. \quad (19)$$

### 3.4 Aplicación del Mecanismo

A efecto de ilustrar y poner a prueba el mecanismo de simulación propuesto, hemos realizado cálculos [10] para un sistema de 108 partículas interactuando mediante un potencial de Lennard-Jones 12 - 6 truncado<sup>5</sup>

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\} & r < 2.5 \sigma \\ 0 & r > 2.5 \sigma \end{cases} \quad (20)$$

con  $\epsilon = 0.0107$  eV y  $\sigma = 3.405$  Å. Esta elección de los parámetros conduce a una adecuada reproducción de las propiedades termodinámicas del grueso (*bulk*) y ha sido empleada muchas veces para modelar argón [32]. La arista del cubo de cálculos fue de 17.5 Å y la temperatura de referencia  $T_r = 90$  K. Las partículas fueron localizadas inicialmente conformando una red FCC. Condiciones periódicas de frontera y la convención de interacción con la imagen más cercana fueron aplicadas de la manera usual [3]. Las componentes cartesianas de la velocidad fueron obtenidas de una distribución de Maxwell-Boltzmann, obtenida mediante la generación de una sucesión de números *pseudo-aleatorios* y la transformación de Box-Muller [33].<sup>6</sup>

El proceso de simulación se realizó con una fase inicial destinada a eliminar cualquier efecto de la muy ordenada asignación inicial de posiciones, para ello se hizo evolucionar el sistema con un valor fijo de  $\Delta t$ , la temperatura se mantuvo constante mediante *scaling* de velocidades. Se monitoreó la distribución espacial de partículas y el desplazamiento cuadrático medio. Consideramos aceptable el estado del sistema cuando las magnitudes

<sup>5</sup>La elección del sistema obedece a que deseábamos comparar nuestros resultados con los obtenidos con otros métodos de simulación para sistemas de similares características [12,14,30].

<sup>6</sup>Merece destacarse que las *buenas* propiedades estadísticas de distribuciones obtenidas mediante la generación de números *pseudo-aleatorios*, se cumplen para un número muy grande de *lanzamientos del dado*, razón por la cual en nuestro caso, con sólo 108 *lanzamientos* por cada una de las componentes cartesianas, la asignación de velocidades debió retocarse *artesanalmente* de modo que cada una de las distribuciones de velocidad correspondieran lo mejor posible a la distribución de referencia, que debe tener *momentum* lineal total nulo.

monitoreadas correspondían a la situación deseada y el factor de *scaling* difirió muy poco de la unidad durante varias iteraciones.

La fase anterior fue seguida con un corto período de simulación de 1·1 ps con nuestro procedimiento de simulación; ésto nos permitió *tomar el sistema* en un instante en que la actividad de las fuerzas  $B$ , siendo negativa, mostraba una clara tendencia a aumentar en valor absoluto, como se verá en la Fig. B02; además nos definió el comienzo del experimento computacional, digamos  $t = 0$ . Luego, mientras se iteraba en el tiempo se fue acumulando la información requerida para el cálculo de los promedios de interés al final del proceso.

Asumiendo comportamiento ergódico del sistema, de acuerdo a los preceptos vertidos anteriormente, asociamos los promedios en el tiempo a los correspondientes en la asamblea estadística.

Para verificar la estabilidad del método hemos usado la expresión tipo *hiper-Virial* [25]

$$\langle\langle |\mathbf{F}|^2 \rangle\rangle = \langle\langle |\nabla U|^2 \rangle\rangle = k_B T \langle\langle \nabla^2 U \rangle\rangle \quad (21)$$

para construir la constante  $\gamma$  definida por

$$\gamma = k_B T_r \frac{\langle\langle \nabla^2 U \rangle\rangle}{\langle\langle |\nabla U|^2 \rangle\rangle}, \quad (22)$$

cuyo valor nominal es exactamente la unidad. El valor de  $\gamma$  se evalúa en cada elemento de la sucesión de tiempo  $\{t_i\}$  generada en el experimento numérico. Los valores instantáneos  $\gamma(t_i)$  y su promedio final permiten inferir acerca de las características del proceso numérico realizado. Consideraremos garantía de estabilidad y fidelidad del proceso de simulación mismo, en cuanto a experimento computacional, el hecho que el promedio de  $\gamma$  tienda asintóticamente, a medida que transcurre el tiempo, a su valor de definición nominal y que la dispersión de los valores instantáneos respecto del precitado valor medio sea razonable. Este criterio será extendido al análisis de otras magnitudes determinadas en nuestro experimento.

Con la siguiente definición de energía configuracional de la partícula  $i$  al tiempo  $t$

$$U_i(t) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij}(t), \quad U_{ij}(t) = U(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|) \quad (23)$$

se computaron los valores instantáneos y promedios de las siguientes magnitudes físicas

- Energía configuracional por partícula

$$U(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{i<j} U_{ij}(t) \quad (24)$$

- El cuadrado de las fuerzas

$$F^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{F}_i(t)|^2 \quad (25)$$

- El laplaciano

$$\nabla^2 U(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 U_i(t) \quad (26)$$

- La contribución al calor específico a volumen constante de la energía potencial

$$C^U(t) = \frac{1}{k_B T_r^2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{U_i(t) - U(t)\}^2 \quad (27)$$

y la correspondiente de la energía cinética

$$C^K(t) = \frac{1}{k_B T_r^2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{K_i(t) - K_1\}^2 \quad (28)$$

aquí  $K_i(t)$  es la energía cinética de la  $i$ -ésima partícula al tiempo  $t$  y  $K_1$  es la energía cinética media por partícula definida mediante<sup>7</sup>

$$K_1 = \frac{3}{2} k_B T_r \left\{ 1 - \frac{1}{N} \right\} \quad (29)$$

- La actividad de las fuerzas

$$B(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) \quad (30)$$

- La constante de movimiento  $\gamma$

$$\gamma(t) = k_B T_r \frac{\nabla^2 U(t)}{F^2(t)} \quad (31)$$

<sup>7</sup>Los  $3N$  grados de libertad se reducen en 3 debido a la conservación del *momentum* lineal total del sistema; si bien, en rigor deberíamos disminuir el número de grados de libertad en uno más debido a que los *momenta* se encuentran sobre un hipersuperficie de radio constante [3], en el caso considerado el efecto es despreciable.

### 3.5 Resultados

Empezaremos el análisis de los datos numéricos considerando aspectos de estabilidad y fiabilidad del experimento computacional asociados a la constante  $\gamma$ , para luego seguir con la actividad de las fuerzas y el cuadrado de las mismas; éstos dos últimos determinan el incremento  $\Delta t$ , que es el ingrediente característico del método de simulación que analizamos. Luego mostraremos la manera como evoluciona el tiempo de simulación acumulado en términos del número de pasos de simulación. Posteriormente consideraremos algunas magnitudes físicas de interés propio. Del análisis de esta *batería de pruebas* podremos inferir acerca del experimento computacional realizado.

En las figuras que muestran una colección de puntos y una línea punteada, los primeros corresponden a los valores instantáneos de la magnitud referida y la línea corresponde a su promedio temporal hasta el valor del tiempo considerado. El promedio de magnitud  $f$  definido por

$$\bar{f}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t f(t') dt', \quad (32)$$

lo hemos aproximado por la versión discreta

$$\bar{f}(t_n) = \frac{1}{t_n} \sum_{i=1}^n \Delta t_i f(t_{i-1}) \quad (33)$$

en que  $t_n = \sum_{i=1}^n \Delta t_i$ , con  $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$  siendo  $t_0 = 0$ .

La Fig. B01 muestra el parámetro de control  $\gamma$ ; se ve que el promedio en el tiempo alcanza rápidamente un valor constante próximo a la unidad (su valor nominal, de acuerdo a ecuaciones (21) y (22), es justamente la unidad), de modo que la dispersión de valores instantáneos en torno al valor medio no parece exagerada. El valor asintótico fue 1.02, ésto nos pone de manifiesto que el modelo reproduce muy bien el valor de una constante y que, para efecto de promedios, el tiempo durante el cual se estudió el sistema, 10.5 ps, puede considerarse suficientemente grande, de modo que los promedios en el tiempo pueden asociarse a los promedios en la asamblea estadística considerada de acuerdo a la hipótesis ergódica.

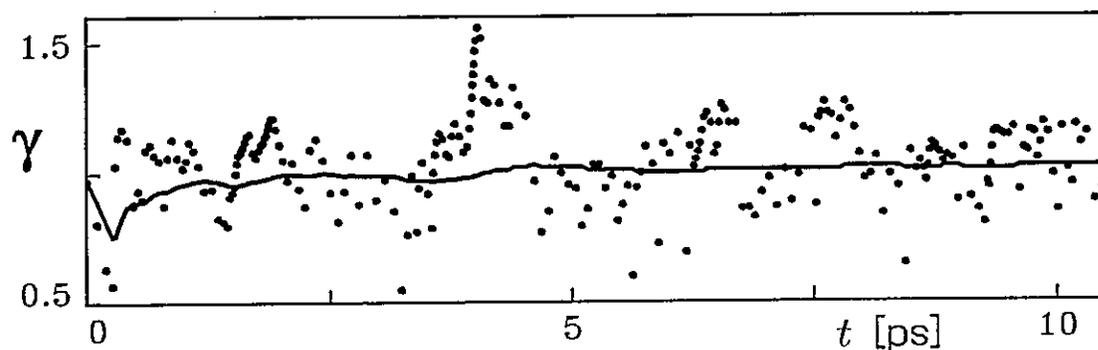
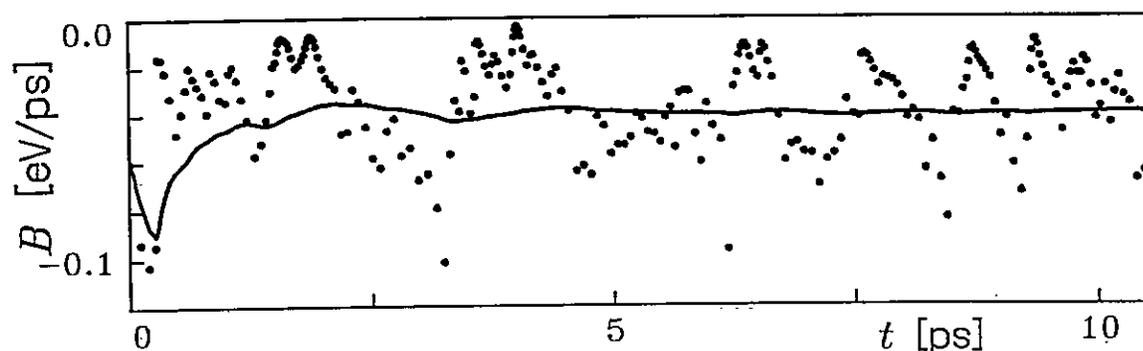
Fig. B01: Parámetro de Control  $\gamma$ 

Fig. B02: Actividad de las Fuerzas



La Fig. B02 muestra la actividad de las fuerzas, se observa que su valor medio tiende rápidamente a un valor bien definido. Especial atención merecen los valores iniciales de dicha magnitud, notemos que la tendencia al comienzo muestra un marcado crecimiento en valor absoluto (recuérdese que  $B$  es negativa). Tal crecimiento de  $|B(t)|$  se ve compensado respecto del cálculo de  $\Delta t$  por crecimiento que exhibe el cuadrado de las fuerzas mostrado en Fig. B03, para los mismos valores del tiempo. Dicha compensación se ve reflejada en el crecimiento esencialmente lineal, con fluctuaciones de amplitud decreciente, que presenta el tiempo acumulado en función del número de pasos de simulación que se muestra en Fig. B04.

La Fig. B03 muestra además una rápida estabilización del cuadrado de las fuerzas; el valor asintótico obtenido fue  $0.00497 \text{ [eV/\text{Å}]^2}$ , este valor lo consideramos en razonable acuerdo con el valor experimental de  $0.00538 \text{ [eV/\text{Å}]^2}$  [29].

Fig. B03: Cuadrado de las Fuerzas

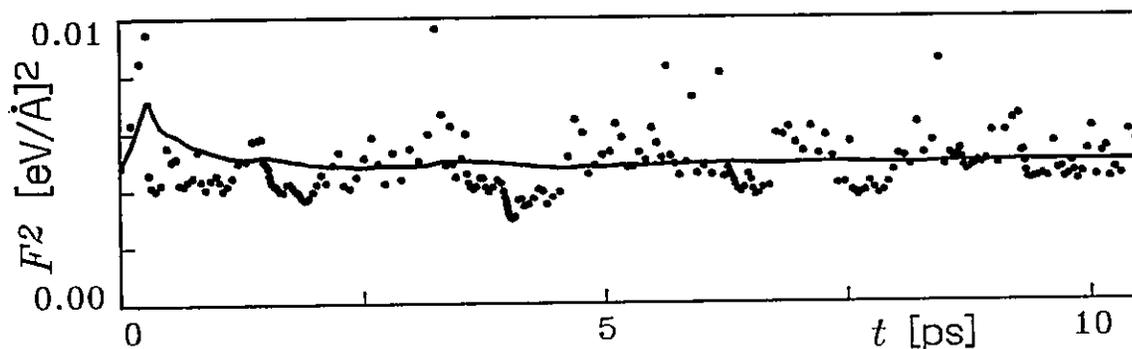
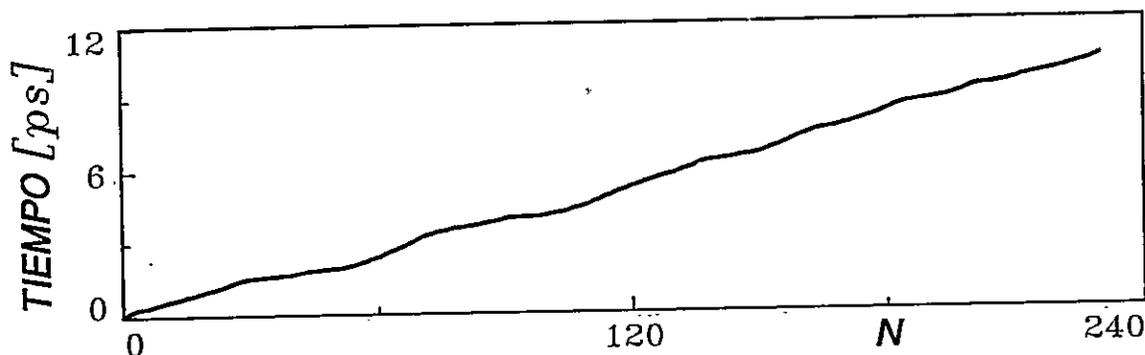


Fig. B04: Tiempo de Iteración Acumulado



La Fig. B04 muestra el tiempo de iteración acumulado durante el proceso,  $\sum \Delta t_i$ , en función del número de pasos de simulación. Inicialmente se aprecia un crecimiento lineal, después ocurren desviaciones en torno a una recta de pendiente bien definida; tales desviaciones se transforman paulatinamente en fluctuaciones de amplitud cada vez menor en torno a la recta referida. En conclusión, el tiempo de simulación crece de manera prácticamente lineal con el número de pasos de la misma.

El experimento computacional arrojó un promedio aritmético para los incrementos del tiempo  $\Delta t_i$  de  $4.56 \times 10^{-14}$ s. Comparemos este valor medio con los valores fijos del incremento en el tiempo  $\Delta t$  usado por otros investigadores para simular a energía cinética constante un sistema de igual temperatura, densidad, número de partículas y regido por el mismo potencial.

- Brown y Clarke [30] en su estudio comparativo usando el termostato de Gauß emplearon un  $\Delta t$  de  $2.0 \times 10^{-14}$  s. Ellos consideraron una versión del algoritmo de Verlet que proyecta velocidades, las que posteriormente son obligadas a satisfacer el vínculo cinético mediante un *scaling*. El método resultante consiste en un *scaling* para las velocidades y para las fuerzas.
- Haile y Gupta [12], usando también el termostato de Gauß y un esquema predictor corrector de quinto orden, emplearon un  $\Delta t$  de  $1.08 \times 10^{-14}$  s.
- Nosé [14] para poner a prueba su método empleó un esquema predictor corrector de quinto orden con un  $\Delta t$  de  $2.5 \times 10^{-15}$  s, y usó una "masa" efectiva de  $1.0 [kJmol^{-1}(ps)^2]$ .

Tales valores del incremento usado para iterar la evolución del sistema, son menores que el tiempo medio de nuestros cálculos. Además los esquemas de propagación empleados con tal propósito, requieren mayores recursos computacionales (evaluación y almacenamiento). Por lo tanto, el costo computacional por cada unidad de tiempo real simulado por esos investigadores es considerablemente mayor que el nuestro, para una igual velocidad de procesamiento del computador, claro está.

Se deberá entonces permitir concluir que, tratándose de un esquema de un paso, nuestro método es eficiente en cuanto a propagar el sistema rápidamente permitiendo una exploración de la trayectoria de fase por más tiempo y a un costo computacional menor.

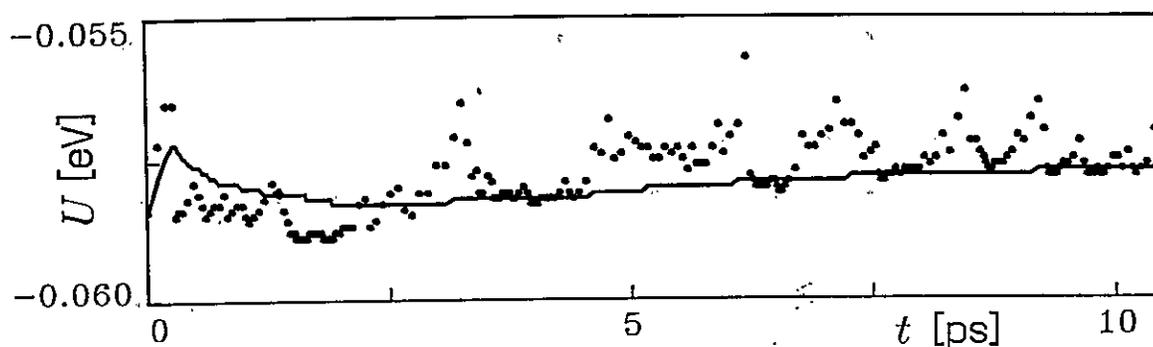
Por cierto que la evaluación del incremento de tiempo en cada paso se realiza a un costo computacional marginal. A la vez se generan los valores del cuadrado de las fuerzas que permiten monitorear una constante para sistemas en equilibrio; hecho que constituye un *test* adicional para el procedimiento numérico.

Finalmente, y esto es quizá lo más importante, los cálculos se realizan con la dinámica natural del sistema, generando de este modo un muestreo mucho más suave de la trayectoria de fase. Esta característica es una garantía de mejores promedios de las funciones de interés físico definidas en términos de las variables de fase y, por lo tanto, mayor fiabilidad en las predicciones del experimento computacional.

Una última observación acerca del incremento del tiempo requerido para integrar las ecuaciones de movimiento. Uno sabe que el incremento  $\Delta t$  debe ser pequeño. El sentido de pequeñez es respecto del tiempo característico del sistema.<sup>8</sup> Para los sistemas de nuestro interés el tiempo característico representa aspectos colectivos y corresponde al tiempo de oscilación de un átomo en la jaula constituida por los átomos vecinos; él está definido por la frecuencia de Einstein para el fluido y para el caso considerado es  $\tau_E = 2\pi/\Omega_E \sim 8.4 \times 10^{-13}\text{s}$ , de modo que nuestro valor medio del incremento del tiempo, si bien grande respecto de los incrementos fijos usados por otros investigadores para estudiar un sistema similar al nuestro [12,14,30], es realmente pequeño frente al tiempo característico del sistema.

El análisis de la distribución de desplazamientos en cada iteración muestra que ellos fueron realmente pequeños, de modo que la evolución del sistema en el espacio de configuración también fue suave. Ver Fig. B10 y su análisis.

Fig. B05: Energía Configuracional

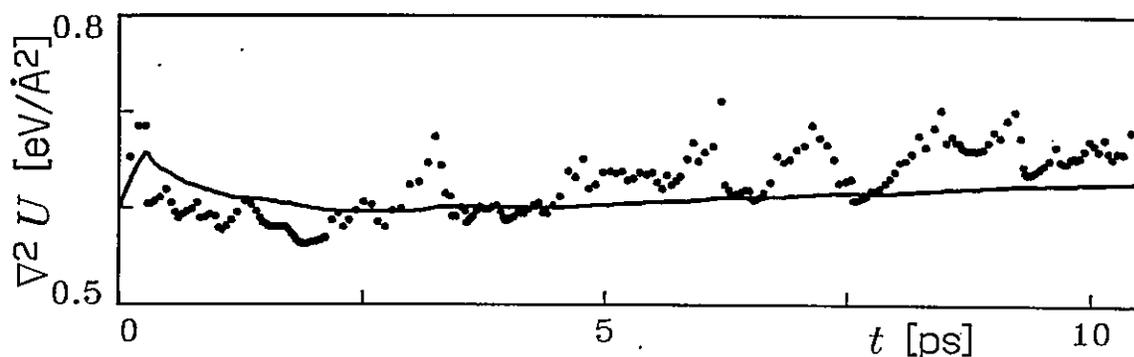


La Fig. B05 muestra la energía configuracional por partícula. El valor asintótico alcanzado  $-0.058$  eV, es mayor que el usualmente aceptado para el argón  $-0.065 \pm 0.002$  eV [34]. Esta diferencia se explica por el hecho que en los cálculos no hemos incluido la

<sup>8</sup>Evidentemente un algoritmo *extrapolador* hacia adelante en el tiempo, que constriña la energía cinética, no puede operar con  $\Delta t$  tendiendo literalmente a cero, pues si bien las velocidades de las partículas mantendrían el vínculo cinético, las posiciones de ellas permanecerían inalteradas y el sistema en su conjunto permanecería en una situación estática.

corrección de *largo alcance* a la energía potencial [3], que en el caso considerado es aproximadamente  $-0.005\text{eV}$ . Al agregar esta contribución obtenemos un resultado más acorde con el experimental. La curva que representa el promedio muestra una tendencia a subir; es decir, la energía potencial crece a medida que aumenta el tiempo de estudio del sistema. Esta tendencia a subir es mayor en el gráfico del laplaciano mostrado en Fig. B06, el valor asintótico de esta magnitud es  $0.628\text{ eV}/\text{Å}^2$ , resultado más bajo que el conocido en la literatura  $0.693\text{ eV}/\text{Å}^2$  [29].

Fig. B06: Laplaciano



Respecto a la tendencia a subir a medida que transcurre el tiempo de simulación tanto de la energía potencial como en el laplaciano debemos reportar que, a nuestra actual comprensión de la situación, se trata de un efecto debido a la abrupta discontinuidad del modelo de potencial empleado. Lo anterior está respaldado por cálculos que consideran una función de suavizamiento que lleva rápidamente el potencial a cero para una distancia menor o igual a la mitad de la arista del cubo de cálculos numéricos.

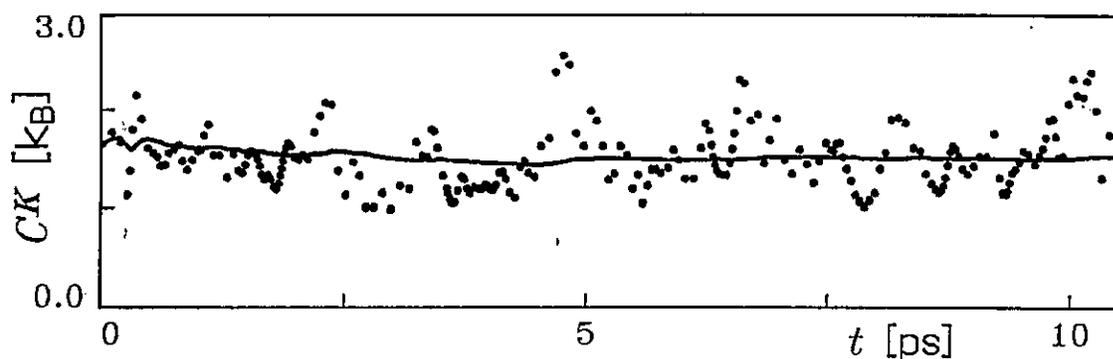
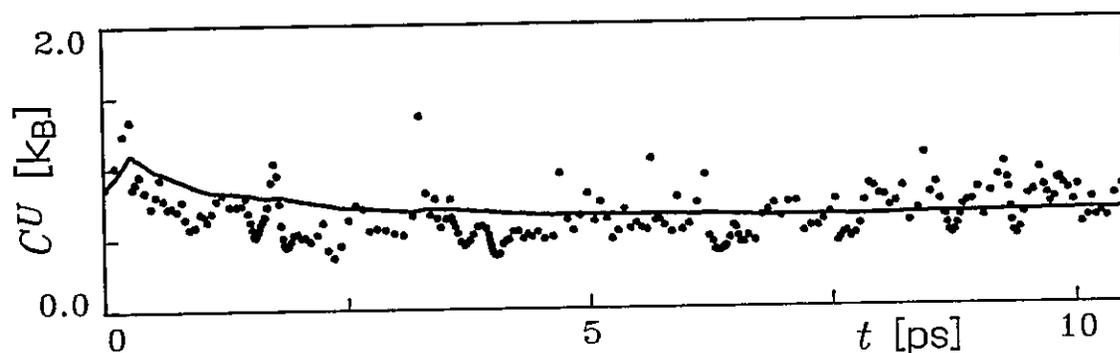
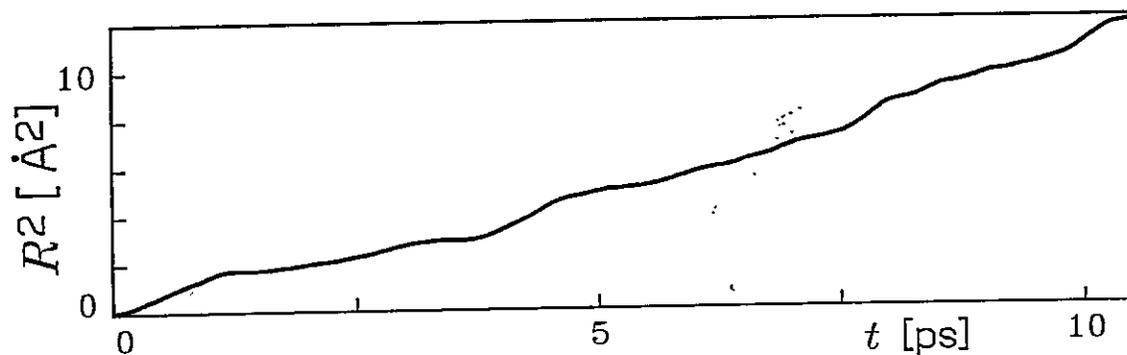
Fig. B07: Contribución al Calor Específico  $C_K$ 

Fig. B08: Contribución al Calor Específico  $C_U$ 


Figs. B07 y B08 muestran la contribución al calor específico a volumen constante de las fluctuaciones de la energía cinética y configuracional, respectivamente. Ambas figuras exhiben una rápida estabilización de los valores promedios. El valor asintótico de la contribución cinética es  $1.52k_B$ , resulta mayor que el correspondiente a la asamblea  $\frac{3}{2}k_B(1 - 1/N) \approx 1.49k_B$  [35] y que el correspondiente a un gas atómico clásico  $1.5k_B$ . El valor asintótico de la contribución de la energía potencial es  $0.66k_B$ . Sumando ambas contribuciones tenemos que el calor específico a volumen constante resulta ser  $2.18k_B$ , valor muy próximo al experimental que es  $2.32k_B$  [26].

 Fig. B09:  $R^2(t)$ 


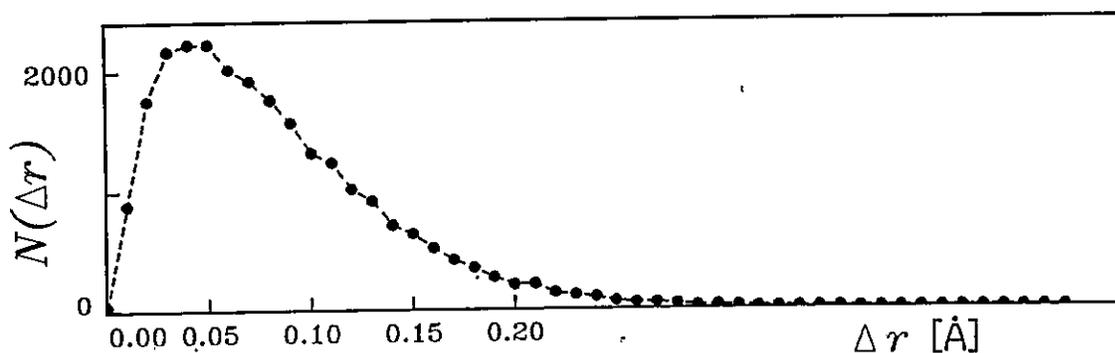
El coeficiente de difusión atómica  $D$ , se calculó de la pendiente del cuadrado del desplazamiento medio para tiempos grandes [9], mostrado en Fig. B09

$$R^2(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt + C \quad (34)$$

Se obtuvo  $D = 2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; el valor experimental es  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [26].

La Fig. B10 muestra la distribución de desplazamientos,  $N(|\Delta r|)$  representa la cantidad de desplazamientos acumulados en función de la magnitud de los mismos. La curva presenta un máximo muy pronunciado para  $|\Delta r| \approx 0.05 \text{ \AA}$ , decreciendo rápidamente para desplazamientos mayores de los átomos en cada paso de simulación. Se concluye que la mayoría de los desplazamientos atómicos individuales fue de ese orden; ésto es, aproximadamente el 1.5 % del diámetro de colisión  $\sigma$  definido por el potencial.

Fig. B10: Distribución de Desplazamientos



Es claro que el grueso de los desplazamientos es pequeño. Este hecho disipa eventuales dudas que pudieran surgir sobre la suavidad de la evolución del sistema en el espacio de configuración, en consideración a lo grande que pudiera considerarse el tiempo medio de iteración obtenido con nuestro método. Ésto fue analizado detalladamente en conjunto con la figura B04.

## Capítulo 4

### CONCLUSIONES

Este trabajo fue motivado por un análisis crítico de los métodos no estocásticos usados para constreñir la Energía Cinética en experimentos de Dinámica Molecular asociados a sistemas físicos en equilibrio termodinámico.

La observación que si el algoritmo que propaga el sistema entre dos instantes consecutivos del muestreo es capaz de preservar el valor de la energía cinética, entonces todos los métodos analizados adquieren un carácter superfluo, ya que en tal caso el experimento computacional se realiza en el marco de la dinámica newtoniana regida sólo por la interacción mutua de las partículas.

Nuestro objetivo ha sido buscar un mecanismo para constreñir la evolución de la energía cinética en un experimento típico, de manera tal que no incluya efectos adicionales a la mutua interacción entre las partículas constituyentes.

Considerando el carácter discreto del conocimiento del estado dinámico del sistema, debido a la discretización de las ecuaciones que rigen su evolución, hemos aplicado una descripción discreta del movimiento bajo fuerzas impulsivas de la mecánica clásica.

Como consecuencia de lo anterior, al asumir el carácter impulsivo de las fuerzas que actúan sobre cada una de las partículas entre un instante de tiempo y el siguiente, digamos  $t$  y  $t + \Delta t$ , hemos formulado un procedimiento que determina el valor del intervalo  $\Delta t$  de modo que la energía cinética sea la misma *antes* y *después*.

La descripción de primer orden en  $\Delta t$  para el cambio en el *momentum* lineal de cada partícula, garantiza la condición de consistencia deseable en el algoritmo. El valor del incremento de tiempo se determina imponiendo el vínculo cinético.

Desde el punto de vista formal el procedimiento desarrollado tiene peculiaridades que le dan atractivo. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, su implementación presentó algunas dificultades.

De entre los atractivos formales señalemos que, simular el contacto con el baño térmico determinando el intervalo de tiempo requerido para propagar el sistema, requiere del conocimiento de la tasa a que las fuerzas realizan trabajo mecánico y de la correlación instantánea aceleración-fuerza; esta última en el caso un sistema monocomponente, es esencialmente el cuadrado de la fuerza. Conocer el valor del cuadrado de la fuerza en cada instante significa que el método entrega a un costo numérico marginal, el valor medio temporal de dicha magnitud. En la teoría formal dicho valor es una constante, de modo que asumiendo validez de la *hipótesis ergódica* para el experimento numérico, tal valor medio temporal puede cotejarse directamente con la teoría formal y sus valores obtenidos en experimentos de laboratorio convencionales. De acuerdo a lo señalado en la sección 3.3, dicho valor medio permite a su vez obtener:

- La primera corrección cuántica a la energía libre del sistema, éste es el término de orden  $\hbar^2$  en la expansión pertinente.
- La frecuencia de oscilación de un átomo en la *jaula* generada por sus átomos vecinos, que en el caso de un fluido es la llamada frecuencia de Einstein.

El cuadrado de las fuerzas está además relacionado a

- El valor de la función memoria de la autocorrelación de velocidades, evaluada en el origen.
- La expansión de la autocorrelación de velocidades para tiempos pequeños.
- El llamado factor de separación entre dos especies isotópicas para un sistema de dos fases en equilibrio.

Desde el punto de vista práctico, las dificultades estuvieron relacionadas con la autoalimentación; esto es, determinar las condiciones iniciales de manera que el sistema pudiera evolucionar autosostenidamente. Explicitemos lo anterior.

En general los experimentos computacionales de sistemas en equilibrio necesitan que el punto de fase termodinámico inicial ( $t = 0$ ), esté tan próximo como sea posible al punto de fase al que se desea realizar el experimento.<sup>1</sup> Por esa razón los experimentos numéricos usualmente comienzan con una etapa destinada a promover el equilibrio; tal etapa es descartada del experimento mismo.

El método que hemos propuesto además de la proximidad al punto de fase termodinámica deseado, requiere que las posiciones y velocidades iniciales de las partículas permitan autoalimentación del mecanismo de iteración.

Si bien la formulación del procedimiento que analizamos es muy sencilla, directa y elegante; su implementación práctica no fue fácil en cuanto a lograr que el programa *corriera*. Empezábamos con un valor negativo de la actividad de las fuerzas y, a veces, él conservó su signo, pero los valores de  $\Delta t$  se fueron haciendo cada vez más pequeños de modo que el método se tornaba poco práctico, en cuanto a muestrear eficientemente en el tiempo la trayectoria de fase. Otras veces cambió de signo estropeando todo el proceso.

Esta penosa situación de tener un modelo satisfactoriamente formulado, que era difícil de implementar en el computador fue muy frustrante. Después de repetidos intentos revisamos la distribución de velocidades y debimos mejorar artesanalmente su carácter maxwelliano a la temperatura de trabajo.<sup>2</sup> Finalmente logramos *inicializar* el experimento computacional *tomando* el sistema en un instante adecuado, de modo que su evolución fue siempre autogenerada. La conclusión de la experiencia relatada es

---

<sup>1</sup>Se debe recordar que el experimento computacional se considera realizado para el valor medio temporal que alcanza la variable termodinámica considerada al final del experimento de acuerdo a la hipótesis ergódica. En un buen experimento los valores instantáneos de la variable termodinámica deberán fluctuar suave y regularmente respecto del promedio temporal al final del proceso; tal valor final, a su vez, debe diferir poco del correspondiente al que tenía el sistema en  $t = 0$ .

<sup>2</sup>Ver comentario sobre las *buenas* propiedades de las distribuciones generadas mediante números *pseudo-aleatorios* en nota al pie de página 100.

que el sistema necesita un buen equilibrio inicial. Es decir, las velocidades deberán tener una distribución inicial que se asemeje tanto como se pueda a una de Maxwell-Boltzmann; además, claro está, de elegir adecuadamente la distribución de posiciones de las partículas.

Superadas las dificultades referidas a la inicialización, el procedimiento operó bien.

- La evolución de dos constantes, el parámetro de control  $\gamma$  y el cuadrado de las fuerzas, muestra bastante estabilidad, ver Figs. B01 y B03. Sus valores medios toman una clara tendencia a un valor fijo, podemos decir que el procedimiento es estable. Otras magnitudes físicas también presentan similar tendencia a su valor asintótico, constituyendo buenos indicadores de estabilidad del procedimiento numérico asociado al experimento computacional.

En el caso de  $\gamma$  el valor asintótico es un 2% mayor que su valor nominal. El cuadrado de las fuerzas alcanza un valor que es el 8% menor que el experimental; habida cuenta del alcance limitado del potencial empleado, tal valor se puede considerar razonable.

- El tiempo acumulado de simulación crece linealmente con el número de pasos, manifestando una asombrosa regularidad, ver Fig. B04.

De acuerdo a la discusión en torno a la figura referida, la media aritmética de los incrementos de tiempo  $\Delta t_i$  de nuestro experimento es  $\overline{\Delta t} = 4.54 \times 10^{-14} s$ ; valor superior al incremento de tiempo (fijo) usado por otros investigadores para simular un sistema similar al nuestro [12,14,30]; ellos usaron algoritmos con mayores requerimientos computacionales por iteración.

Consideremos dos casos de los tres recién referidos. Nosé [14] en la presentación de su método extendido a la comunidad científica, empleó un algoritmo predictor corrector de quinto orden con un  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-15} s$ . Tal incremento de tiempo es un orden de magnitud menor que nuestro valor medio de los incrementos. Es decir, Nosé necesita más de 10 iteraciones para barrer un tiempo real que con nuestro método se ha realizado (en promedio) con una sola iteración.

A lo anterior debe agregarse que el predictor corrector empleado por Nosé involucra un costo computacional alto<sup>3</sup> en comparación con nuestro método que es un (modesto) Runge-Kutta de primer orden.

Haile y Gupta [12] emplearon también un predictor corrector de quinto orden para el mecanismo termostático gaussiano con  $\Delta t = 1.08 \times 10^{-14}$  s.

De las comparaciones hechas resulta legítimo entonces concluir, que el método que hemos usado fue eficiente en cuanto a:

- Barrer un mayor tiempo real de simulación con menos iteraciones en el tiempo.
- Propagar el sistema con requerimientos mínimos de evaluación y almacenamiento de información.

En otras palabras, el método propuesto es computacionalmente económico.

La regularidad en la evolución de otras magnitudes físicas y sus promedios confirma las bondades del procedimiento:

- La proximidad entre el valor obtenido para la energía configuracional y el correspondiente valor experimental, ver Fig. B06.
- Suaves fluctuaciones de las energías cinética y configuracional con una predicción para el calor específico próxima al valor experimental, ver Figs. B07 y B08.
- El comportamiento del cuadrado del desplazamiento medio, mostrado en la Fig. B09 es el típico de los sistemas considerados y el coeficiente de autodifusión obtenido de él, está en razonable acuerdo con el valor experimental.
- La distribución de desplazamientos atómicos muestra que ellos fueron pequeños. Es decir, si bien el incremento (medio) de tiempo es grande comparado con otros incrementos fijos que es posible encontrar en la literatura, el método que comentamos ha producido una evolución suave del sistema en el espacio de configuración.

---

<sup>3</sup>Debido a la enorme cantidad de derivadas que deben ser evaluadas y operadas numéricamente para conseguir una iteración.

La media de los incrementos de tiempo es el 0.18% del período de oscilación de un átomo en la jaula formada por sus átomos vecinos. La mayoría de los desplazamientos fue del orden de 1.5% de la distancia de colisión definida por el parámetro  $\sigma$  del potencial de interacción.

En la segunda parte del Apéndice A, asumiendo que las fuerzas se actualizan al final del intervalo de iteración, hemos demostrado que el mecanismo isocinético propuesto permite también propagar el sistema de manera isobárica. Tal manera de actualizar las fuerzas es legítima en el marco de las fuerzas impulsivas en que se formula el modelo.

Si bien el procedimiento funcionó bien en la aplicación práctica, persiste un aspecto formal no completamente dilucidado; se trata de la autoalimentación de él. Es decir, si al tiempo  $t_i$  podemos propagar hacia adelante con el  $\Delta t_i$  correspondiente ¿quién garantiza que al nuevo tiempo  $t_{i+1} = t_i + \Delta t_i$  podamos propagarlo hacia adelante nuevamente? Esto tiene que ver con la conservación del signo de la potencia desarrollada por las fuerzas, tal magnitud debe ser siempre negativa. En el Apéndice B intentamos una plausibilización en tal sentido.

La conservación parece plausible; sin embargo, el procedimiento utilizado podría considerarse no completamente satisfactorio, en razón a que se emplea la teoría válida para funciones continuas para analizar un modelo discretizado; además se considera un nulo error de truncación y tampoco se considera la operatoria numérica interna del computador. Pero es lo único que tenemos hasta el momento para justificar formalmente la autoalimentación en el tiempo del método, que como hemos visto ocurrió siempre.

Próximos a concluir la presente redacción, debemos señalar que, no tenemos la pretensión que el control de la temperatura en experimentos de Dinámica Molecular deba hacerse con la metodología que hemos propuesto; sabemos y hemos señalado explícitamente las dificultades de implementación.

Aquí sólo hemos mostrado que es posible realizar un experimento de Dinámica Molecular, sin salirse del marco de la mecánica newtoniana. Y, por cierto, propiciamos el uso de tales métodos.

Sin embargo, exigidos a emplear alguno de los métodos isotérmicos descritos en el Capítulo 3, el gaussiano nos parece el más adecuado. Desde el punto de vista físico parece más razonable modelar el contacto con un baño térmico mediante un coeficiente de fricción colectivo, en vez de recurrir a la renormalización de las velocidades, o bien a la introducción de grados de libertad adicionales que requiere de “masas” ajustables.

Debemos señalar también que la metodología propuesta está en el marco de las técnicas generales para integrar ecuaciones diferenciales que adaptan el incremento de iteración, a efecto de ganar eficiencia y/o calidad de la información generada en el proceso numérico. Al respecto, en el capítulo *Integration of Ordinary Differential Equations*, del texto “Numerical Recipes” [33] se lee que la adaptación del incremento de iteración puede relacionarse a una magnitud que debe conservarse en el proceso y que pueda ser monitoreada durante el mismo. En nuestro caso, esa magnitud fue la Energía Cinética.

## Apéndice A

### Simulación a Presión Constante

#### A.1 Antecedentes

Los métodos para constreñir la presión del sistema en experimentos computacionales, tienen su inspiración en un trabajo realizado por Andersen [36]. Su método fue reformulado por Parrinello y Rahman [37] y luego por Nosé y Klein [38], quienes lo generalizaron de manera que permitiera, además de controlar la presión, cambiar la forma de la celda computacional. Presentaremos someramente el trabajo original.

El método de Andersen está basado en el concepto de sistema extendido, consistente en un símil del sistema de interés físico y un *reservoir* externo. El acoplamiento entre ellos permite fijar la presión mediante la introducción de fuerzas convenientemente determinadas en las ecuaciones de movimiento de las partículas que simulan el sistema real.<sup>1</sup>

Una manera pictórica de visualizar el mecanismo, debida al mismo Andersen, es la siguiente: las partículas, con posiciones  $\mathbf{r}_i$ , se suponen acopladas a un pistón externo o membrana flexible, cuyo rol es contraer o dilatar el sistema uniforme y homogéneamente, en respuesta a la eventual presión no balanceada entre la presión instantánea del sistema sugerida por la expresión del virial y la presión externa de referencia. El método se

---

<sup>1</sup>El formalismo es similar al extendido de Nosé-Hoover para fijar la temperatura que presentamos en el capítulo 3; sin embargo, el método de Andersen es previo (1980) al de Nosé (1983).

formula introduciendo la variable volumen y su *masa* asociada,<sup>2</sup> a la vez que se escalan las coordenadas cartesianas de las partículas con la arista del cubo de referencia. La dinámica del sistema extendido en las variables reales (no escaladas) queda gobernada por las siguientes ecuaciones de movimiento

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{1}{3}\mathbf{r}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (35)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \frac{1}{3}\mathbf{p}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (36)$$

$$M \frac{d^2 V}{dt^2} = P(t) - P_r \quad (37)$$

en que  $M$  es la "masa" del pistón de dimensiones  $\text{masa} \times (\text{longitud})^{-4}$  y  $P_r$  es la presión de referencia;  $V(t)$  y  $P(t)$  son los valores instantáneos del volumen y presión interna, respectivamente, relacionados por el virial

$$P(t)V(t) = \frac{2}{3}K(t) + \frac{1}{3}\mathcal{V}(t) \quad (38)$$

siendo  $K(t)$  la energía cinética (traslacional) y  $\mathcal{V}(t)$  el Virial de Clausius definido mediante

$$\mathcal{V}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t)$$

El producto presión-volumen expresado por ecuación (38) se escribe en términos de las ecuaciones (36) y (37) en la forma

$$P(t)V(t) = \frac{1}{3} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{p}_i(t) \quad (39)$$

que conserva la estructura *standard* de la física convencional.

Observamos que la ecuación (37) tiene características similares a la ecuación (8) en el formalismo isotérmico de Nosé-Hoover. En efecto, si la presión instantánea del sistema es la de referencia, el lado derecho de (37) es nulo, por lo tanto  $dV/dt$  es una constante; tal constante debe ser nula, pues en caso contrario el sistema cambiaría uniformemente su volumen. Al ser constante el volumen la dinámica descrita por las ecuaciones (36) y (37) se reducen a las ecuaciones de Newton, sin referencia alguna a la "masa" del pistón, de manera exactamente análoga a lo que ocurría en la formulación isotérmica de Nosé-Hoover; cuando la temperatura instantánea del sistema era la de referencia.

<sup>2</sup>Que equivale a la "masa" del formalismo de Nosé-Hoover, referido recientemente.

Si bien la idea de introducir cambios de volumen asociados a la presión pudiera parecer razonable desde el punto de vista estadístico, ya que el volumen es la variable conjugada a la presión, desde el punto de vista de la simulación no es tal. De acuerdo a lo expuesto en el Capítulo segundo, en el experimento computacional con un sistema en equilibrio, lo que se simula es *un punto* en el diagrama de fases termodinámicas del sistema. Para sistemas en equilibrio termodinámico puede resultar peligroso alterar el volumen de la *caja* de referencia durante el proceso de simulación. Más aún, quienes introducen estos cambios de volumen, de hecho al final de los cálculos toman como representativo del volumen un valor medio del mismo.

Otros esquemas para constreñir la presión son la modificación al método de Andersen debida a Nosé [14]. Posteriormente Hoover [21] reformuló la modificación de Nosé, introduciendo un *coeficiente de fricción isobárico* relacionado al valor del transiente de presión del sistema. El trabajo de Berendsen *et al.* [23] también considera un tiempo de relajación asociado a las fluctuaciones de presión. Desgraciadamente los criterios para determinar el valor de ese tiempo característico aún no han sido dados [39].

## A.2 Extensión del Mecanismo Isocinético

En la sección 3.4 se mostró la manera como determinar dinámicamente el incremento  $\Delta t$  de modo que la evolución del sistema sea sobre una isocinética. Veamos ahora que tal incremento  $\Delta t$  permite también mantener constante la presión del sistema.

Suponiendo fijo el volumen del sistema y la energía cinética del mismo, se tiene que el cambio en la presión del sistema está determinado sólo por el cambio en el Virial, es decir

$$P(t + \Delta t) - P(t) = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \{ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \cdot \mathbf{F}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) \} \quad (40)$$

Puesto que la descripción dinámica de un sistema de partículas interactuando con fuerzas impulsivas no es capaz de resolver cambios de las variables de fase  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ , ni funciones dependientes de ellas en el interior del intervalo semiabierto de tiempo

$[t, t + \Delta t)$ , es razonable actualizar las funciones que dependen de posiciones y/o velocidades una vez que se está en el siguiente punto de fase. Lo anterior, en el caso que consideramos, corresponde a reemplazar en ecuación (40)  $F_i(t + \Delta t)$  por  $F_i(t)$ . Se sigue entonces que el cambio en la presión entre  $t$  y  $t + \Delta t$  está dado por las fuerzas al tiempo  $t$  y el desplazamiento de las partículas en el lapso de tiempo considerado, es decir

$$P(t + \Delta t) - P(t) = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)) \cdot \mathbf{F}_i(t) \quad (41)$$

Consideremos ahora la siguiente expresión para la actualización de las posiciones

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (42)$$

con ella el cambio de presión dado por la expresión (41) se escribe

$$P(t + \Delta t) - P(t) = \frac{1}{3V} \{B(t) + \frac{1}{2}A(t)\Delta t\} \Delta t \quad (43)$$

Ahora bien, el lado derecho de esta ecuación se anula idénticamente para el valor de  $\Delta t$  dado por (14), de modo que no hay cambio en la presión.

En resumen, tenemos que el valor de  $\Delta t$  que propaga al sistema sobre una isocinética, permite también propagarlo sobre una isobárica.

## Apéndice B

# ACERCA DE LA AUTOALIMENTACIÓN DEL MÉTODO

Aquí exploramos el crucial aspecto referido a la autoalimentación del procedimiento desarrollado en el capítulo 3 para propagar el sistema hacia adelante en el tiempo sobre una isocinética. El método fue implementado exitosamente, luego de superar las dificultades iniciales referidas oportunamente. Sin embargo, es completamente legítimo preguntarse si existe alguna manera formal de garantizar que comenzando con un valor negativo de la actividad de las fuerzas, ésta conserve el signo durante el experimento computacional, de modo que siempre avancemos hacia adelante en el tiempo.<sup>1</sup>

En la búsqueda de una respuesta a la anterior interrogante, y puesto que nos preocupa solamente el caso de sistemas en equilibrio termodinámico, consideraremos un sistema conservativo en que, por ser fija la energía cinética (condición isotérmica), también deberá serlo la energía potencial.

Demostraremos que  $B(t + \Delta t) = B(t)$  a partir del supuesto carácter conservativo del sistema, de la expansión al segundo orden en  $\Delta t$  de la energía configuracional del sistema y de la actividad de las fuerzas.

La exigencia de una expansión sólo al segundo orden se explica en razón a que estamos describiendo el cambio en los momenta de la partículas con una expresión lineal en  $\Delta t$  y

---

<sup>1</sup>Lo único realmente importante es que se conserve el sentido de avance en el tiempo, él podría ser perfectamente hacia atrás, pero ello debe ocurrir siempre así durante el experimento computacional.

simultáneamente imponemos el vínculo cinético, que es cuadrático en los momenta. Por lo tanto resulta natural que el carácter conservativo deba satisfacerse al segundo orden en  $\Delta t$ . Consideremos entonces el sistema conservativo descrito por el hamiltoniano

$$H = K + U \quad (44)$$

cuya dinámica evoluciona de acuerdo a ecuación (9), con  $\Delta t$  dado por (14). La dependencia en el tiempo de la energía configuracional

$$U(t) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}(t), \quad U_{ij}(t) = U(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|) \quad (45)$$

está determinada por la propia de los vectores posición, de modo que

$$\frac{dU(t)}{dt} = -B(t) \quad (46)$$

de aquí obtenemos

$$\frac{d^2U(t)}{dt^2} = -\frac{dB(t)}{dt} \quad (47)$$

La energía configuracional al tiempo  $t + \Delta t$  al segundo orden en  $\Delta t$ , está dada por

$$U(t + \Delta t) = U(t) + \frac{dU(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2U(t)}{dt^2} \Delta t^2 \quad (48)$$

expresión que en términos de (46) y (47) se escribe

$$U(t + \Delta t) = U(t) - B(t) \Delta t - \frac{1}{2} \frac{dB(t)}{dt} \Delta t^2 \quad (49)$$

Imponiendo la condición  $U(t + \Delta t) = U(t)$ , que en conjunto con la condición isocinética dan cuenta del carácter conservativo del sistema, de (49) obtenemos

$$\frac{dB(t)}{dt} = -2 \frac{B(t)}{\Delta t} \quad (50)$$

esta igualdad nos permite determinar una expresión para la segunda derivada de  $B$  con respecto al tiempo. Puesto que  $\Delta t$  es una constante se tiene

$$\frac{d^2B(t)}{dt^2} = -\frac{2}{\Delta t} \frac{dB(t)}{dt} \quad (51)$$

Por otra parte, expandiendo  $B$  al segundo orden en  $\Delta t$  tenemos

$$B(t + \Delta t) = B(t) + \frac{dB(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 B(t)}{dt^2} \Delta t^2 \quad (52)$$

reemplazando ecuaciones (50) y (51) en (52), se verifica que para cualquier valor de  $t \in \{t_s\}$  y  $\Delta t \in \{\Delta t_s\}$  obtenidos de acuerdo a la prescripción (14), se cumple que

$$B(t + \Delta t) = B(t). \quad (53)$$

Esta igualdad nos pone de manifiesto que  $B$  es una magnitud que se conserva. En conclusión, eligiendo el origen del tiempo en  $t_0$  de modo que  $B(t_0)$  sea negativa, se tendrá  $B(t_1) = B(t_0)$  con  $t_1 = t_0 + \Delta t_0$  y  $\Delta t_0 = -2B(t_0)/A(t_0)$ ;  $B(t_2 = t_1 + \Delta t_1) = B(t_1)$  y así sucesivamente, garantizando el proceso de propagación hacia adelante en el tiempo.

En un sistema termodinámico en equilibrio con un baño térmico existe intercambio entre energía cinética y energía potencial además de intercambio térmico con el baño. Las energías cinética y potencial tienen muy bien definidos valores medios, por lo tanto la energía total tiene también un bien definido valor medio temporal. Centremos ahora nuestra atención en la energía cinética.

Si fuera posible conocer continuamente la energía cinética en función del tiempo, ella oscilaría en torno a su valor medio. Por tratarse de un sistema en equilibrio, tales fluctuaciones deben ser muy regulares y deben dar cuenta de la contribución al calor específico de dicha energía.

Debido a las limitaciones propias de la dinámica molecular, sólo nos es posible conocer algunos puntos de tal curva. Al fijar la energía cinética sólo determinamos los puntos que corresponden a la intersección de tal curva oscilante con la recta que define su valor medio. La representación gráfica correspondiente permite visualizar los valores de  $t$  de interés para una propagación hacia adelante en el tiempo.

# Bibliografía

- [1] Vesely, F. *Computereperimente an Flüssikeitsmodellen*, Physik-verlag, Weinheim, 1978.
- [2] Hockney, R. W. and J. W. Eastwood, *Computer Simulations Using Particles*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [3] Heermann, D. W.: *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, (Springer-Verlag, 1990).
- [4] Allen, M. P. and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [5] *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Proceedings of the International School of Physics *Enrico Fermi*, ed. by G. Ciccotti and W.G. Hoover (North-Holland, 1986).
- [6] Hoover, W. G. *Molecular Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [7] Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc. 1992.
- [8] Rahman, A. *Phys. Rev.*, **136A**, 405(1964).
- [9] Albert Einstein: *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, edited by R. Fürth (Dover Publications, Inc., 1966).
- [10] Esparza, C. H., and Kronmüller, H., 1989, *Molec. Phys.* **68**, 1341.
- [11] Woodcock L.V., *Chem Phys. Lett.*, **10** , 257(1971).

- [12] Haile J.M. and Gupta S., *J. Chem. Phys.*, **79**, 3067(1983).
- [13] Tjatjopoulos G. J. and Mann J. A. *J. Chem. Phys.*, **87**, 6778(1987).
- [14] Nosé S., *Molec. Phys.*, **52**, 255(1984).
- [15] Whittaker E. T.: *A Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies* (Cambridge University Press,1927).
- [16] Evans E. J., Hoover W. H., Failor B. H., Moran B. and Ladd A. J. C. *Phys. Rev. A*, **28**, 1016(1983).
- [17] Hoover W. G., Ladd A. J. C. and Moran B. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 433(1983).
- [18] Evans D.J., *J. Chem. Phys.*, **78**, 3297(1983).
- [19] Evans D.J. and Morriss G.P., *Chem. Phys.*, **77**, 63(1983).
- [20] Nosé S., *J. Chem. Phys.*, **81**, 511(1984).
- [21] Hoover W.G., *Phys. Rev. A*, **31**, 1695(1985).
- [22] Jellinek J. and Berry R.S., *Phys. Rev. A*, **38**, 3069(1988).
- [23] Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A. and Haak, J.R., *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684(1984).
- [24] Synge, J. L.: *Classical Dynamics*, en *Handbuch der Physik* Ed. by S. Függe; Band III/1, Springer Verlag (1960).
- [25] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M.: *Statistical Physics, Vol. 5 of Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, 1959).
- [26] Egelstaff, P. A.: *An Introduction to the Liquid State*, (Academic Press, 1967)
- [27] Boon, J.P. and Yip, S.: *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill,1980).
- [28] Hansen, J. P., and McDonald, I. R.: *Theory of the Simple Liquids*, (Academic Press, 1986)

- [29] Casanova, G. and Levi, A. en *Physics of the Simple Liquids* , ed. by H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson and G.S. Rushbrooke (North-Holland, 1968), Chap. 8.
- [30] Brown, D., and Clarke, J. H. R., 1984, *Mol. Phys.*, **51**, 1243.
- [31] Haile, J. M., and Graben, H. W., 1980, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2412.
- [32] Hansen, J.P. and Klein, M.L., *Phys. Rev. B*, **13**, 878(1976).
- [33] W. H. Press, B.P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling en *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1992).
- [34] Nicolas, J.J., Gubbins, K.E., Streett, W.B. and Tildesley, D.J., *Molec. Phys.*, **37**, 1429(1979), y referencias allí contenidas.
- [35] Cagin, T. and Ray, J.R., *Phys. Rev. A*, **37**, 4510(1988).
- [36] Andersen H. C., *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384(1980).
- [37] Parrinello, M., and Rahman, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196; and 1981, *J. appl. Phys.*, **52**, 7182.
- [38] Nosé, S., and Klein, M.L., 1983, *Mol. Phys.*, **50**, 1055.
- [39] Rull, L. F., Morales, J. J., and Toxvaerd, S., 1988, *Phys. Rev. A*, **38**, 4309.