

00382  
7.24  
R

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

QUASIPERIODICIDAD EN LA FISICA DE LOS SOLIDOS  
DE DIMENSIONALIDAD RESTRINGIDA

TESIS  
Que para obtener el grado académico de  
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)  
presenta  
CHUMIN WANG

1989

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN

INTRODUCCION

CAPITULO I. Electrones y su Localización en Cadenas de Fibonacci

I.1. Secuencias de Fibonacci y la cuasiperiodicidad

I.2. Electrones en las cadenas de Fibonacci

I.3. Localización de los estados electrónicos y los exponentes de Lyapunov

CAPITULO II. Efecto Raman en Superredes Quasiperiódicas

II.1. Dispersión Raman

II.2. Densidad de estados fonónicos

II.3. Respuesta Raman en las superredes de Fibonacci

CAPITULO III. Correlación Espacial e Inestabilidades de Peierls

III.1. Inestabilidades electrónicas en sistemas de baja dimension

III.2. Modelo de Hubbard y la técnica de campo medio

III.3. Formación dinámica de las ondas de densidad de carga y de espín en sistemas unidimensionales

CONCLUSIONES

APENDICES

A. Excitaciones Elementales en Sólidos

B. Funciones de Green

C. Mapeo de Cristales Tridimensionales a Cadenas Lineales

REFERENCIAS

## RESUMEN

Una de las preguntas fundamentales en la Física del Estado Sólido es: ¿Cómo la simetría traslacional, la dimensionalidad restringida y la correlación electrónica afectan las propiedades físicas de un sólido?. El objetivo de la presente tesis es contribuir a responder a esta pregunta. Para realizar este estudio se han seleccionado tres problemas: la localización electrónica, las excitaciones vibracionales y las inestabilidades de Peierls. Con el fin de poder examinar con todo cuidado los aspectos físicos que nos interesan, los estudios se restringen principalmente a sistemas unidimensionales, debido a su simplicidad en el tratamiento matemático y a sus propiedades particulares.

Hemos desarrollado un nuevo método de renormalización en el espacio real, el cual nos permite calcular el comportamiento de las excitaciones elementales en las cadenas de Fibonacci de tamaño macroscópico. Siendo la fractalidad una de las propiedades peculiares de los sistemas quasiperiódicos, ésta se analiza con suma atención en todos los sistemas discutidos en la tesis. La controversia de la localización de los electrones en quasicristales se investiga calculando los exponentes de Lyapunov. Los resultados del espectro Raman en superredes de Fibonacci calculados con nuestra teoría son comparados con los obtenidos experimentalmente, y se encuentra un acuerdo notable. Los fenómenos cooperativos electrónicos en sistemas unidimensionales se estudian a partir del hamiltoniano de Hubbard, en la aproximación de campo medio, y se predice la existencia de un nuevo estado electrónico en sólidos de baja dimensión que hemos denominado "Onda de Correlación". Se conjetura sobre la posible influencia que esta onda pueda tener en el mecanismo de la superconductividad de alta  $T_c$ . Por último, se esboza la posible extensión de estos estudios a sistemas más complejos.

## INTRODUCCION

Los sólidos han sido objeto de estudio desde hace mucho tiempo (Inman y Miller, 1975) y sin embargo, se han logrado grandes avances solamente en este último siglo, debido al surgimiento de la Mecánica Cuántica. En la llamada Teoría de Muchos Cuerpos se ha creado el concepto de los cuantos del movimiento colectivo de las partículas microscópicas en sólidos, tales como fonones, excitones, magnones, polarones, etc.; los cuales se denominan excitaciones elementales en sólidos (Apéndice A). Este concepto ha sido uno de los elementos más importantes en el desarrollo de las teorías microscópicas en sólidos, ya que permite reducir un problema cuántico de muchos cuerpos a un problema de contar simplemente el número de quasipartículas (Haken, 1976). En particular, para los sólidos cristalinos, se ha aprovechado la simetría traslacional para introducir, además, conceptos como espacio recíproco y zonas de Brillouin (Kittel, 1976). En base a todos estos conceptos, se han desarrollado teorías microscópicas capaces de explicar fenómenos de alta complejidad en los sólidos cristalinos.

A partir de los finales de la década de los cincuenta surgió en el ámbito científico un gran interés por los materiales desordenados. Además de su enorme potencial de aplicación tecnológica, la investigación sobre los amorfos ha permitido a los físicos revisar las ideas básicas de la Física del Estado Sólido e introducir conceptos nuevos; tal es el caso de la localización de estados electrónicos (Anderson, 1958). La relación entre los estados localizados y el ancho de la banda electrónica permitida ha sido también ampliamente estudiada (Thouless, 1974). Hoy en día, se ha llegado a comprender la exageración de considerar a la periodicidad como la causa fundamental de muchas propiedades físicas en sólidos. El estudio de los amorfos ha mostrado la

importancia del orden a corto alcance (Tagüeña, 1983).

En los últimos años, un nuevo y excitante desarrollo en la física de los sólidos ha sido el descubrimiento de las estructuras quasicristalinas, es decir, arreglos aperiódicos de átomos que poseen picos del tipo Bragg en su patrón de difracción, con simetrías que no existen en los cristales. Estos patrones fueron observados recientemente en un experimento (Shechtman *et. al.*, 1984) realizado en el material  $\text{Al}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}$ , dando un gran impulso a las investigaciones de los sistemas quasiperiódicos. Inmediatamente después de este descubrimiento, Levine y Steinhardt (1984) encontraron que las estructuras icosaedrales tienen una transformada de Fourier que coinciden exactamente con el patrón obtenido previamente en forma experimental. Además, los autores explicaron cómo la simetría icosaedral puede coexistir con el orden de largo alcance y señalaron que esta estructura no es un caso aislado, sino pertenece a una nueva clase de estructuras ordenadas que denominaron quasicristales.

Algunos quasicristales unidimensionales se han fabricado alternando dos elementos diferentes, en forma de superred de acuerdo con la secuencia de Fibonacci. En la primera muestra (Merlin *et. al.*, 1985) de este tipo de superredes que se construyó, ambos elementos están constituidos por dos bloques, siendo uno de GaAs y el otro de AlAs. La única diferencia entre los dos elementos estriba en el espesor del bloque de GaAs. A pesar de que estas superredes no son periódicas, en el sentido estricto, el sistema retiene muchas propiedades que comúnmente se asocian con la simetría traslacional de los cristales. Los estudios realizados mediante la dispersión Raman sobre los modos coherentes de vibración en estos sistemas, han mostrado con sorpresa que en el espectro obtenido se observan dobleces inconmensurados de la "Zona de Brillouin" en las bandas acústicas

y la existencia de dobletes en la región de baja frecuencia; estos resultados son similares a los que se tienen en las superredes periódicas ordinarias.

Se ha reportado también que estos sistemas quasiperiódicos unidimensionales poseen dimensión fractal (Mookerjee y Singh, 1986) y estructura exótica de bandas electrónicas (Kohmoto, Sutherland y Tang, 1986). Se ha demostrado (Kohmoto y Oono, 1984) que el espectro electrónico es un conjunto de Cantor con medida de Lebesgue igual a cero. Es decir, el espectro consiste de bandas permitidas infinitamente delgadas embebidas en bandas prohibidas también de ancho infinitesimal, y además exhibe una simetría auto-similar (una pequeña región del espectro amplificada reproduce idénticamente al espectro completo).

Los sólidos de baja dimensión se han estudiado históricamente por su simplicidad matemática y son útiles como límites analíticos de los sistemas tridimensionales (Lieb y Mattis, 1966). Sin embargo, bajo ciertas condiciones existe un mapeo general de los sistemas tridimensionales a cadenas lineales (Apendice C). Por medio de este mapeo se pueden tratar como sistemas unidimensionales a cristales que pierden la simetría traslacional en una dirección dada, tales como en los sistemas que contienen superficies, interfaces y superredes (Carriço, Elliott y Barrio, 1986).

Por otro lado, los sólidos de dimensión restringida han despertado, recientemente, el interés de muchos físicos debido a sus propiedades peculiares. En primer lugar, estos sistemas son inestables ante perturbaciones, ya que tienen un número reducido de primeros vecinos y consecuentemente se presentan las inestabilidades de Peierls. Las propiedades de transporte son enteramente diferentes en estos sistemas debido a la localización

de los electrones. Finalmente, se especula también que los nuevos materiales cerámicos superconductores de altas temperaturas de transición son producto de la bidimensionalidad del sistema.

En esta tesis se presentan estudios realizados sobre el efecto de la quasiperiodicidad en la física de los sólidos de dimensionalidad restringida, particularmente en las cadenas quasiperiodicas de Fibonacci, poniendo especial interés en el análisis de la influencia de la falta de periodicidad en los fenómenos coherentes y la localización de las excitaciones. También se analizan los efectos de la correlación electrónica en sólidos de baja dimensión y las similitudes encontradas entre los espectros producidos por la variación del número de electrones en estos sistemas y los espectros de sistemas quasicristalinos.

En el primer capítulo de la tesis se introduce un nuevo método de tratamiento de las excitaciones elementales en las cadenas de Fibonacci, usando la técnica de grupo de renormalización en el espacio real. Como una ilustración del método, se hace un cálculo de las densidades de estados electrónicos locales en cadenas de longitud macroscópica. Usando el mismo método, se examina también la localización de los estados electrónicos analizando los exponentes de Lyapunov.

En el segundo capítulo se estudia el espectro fonónico en las superredes de Fibonacci. Se desarrolla una teoría microscópica general que permite calcular la respuesta Raman en superredes reales, usando el modelo de polarizabilidad de enlaces y el grupo de renormalización. Los resultados obtenidos son comparados con los datos experimentales, encontrándose un acuerdo notable entre la teoría y el experimento.

En el tercer y último capítulo se analizan las correlaciones



electrónicas y las inestabilidades de Peierls en sistemas unidimensionales, usando el hamiltoniano de Hubbard extendido y la técnica de campo medio. Se pone especial atención en la formación dinámica de las ondas de densidad de carga, de espín, y de correlación (Barrio, *et al.*, 1988) en función de la ocupación de la última banda. Se discuten la conmensurabilidad de dichas ondas y su posible relación con los nuevos superconductores cerámicos de alta temperatura de transición.

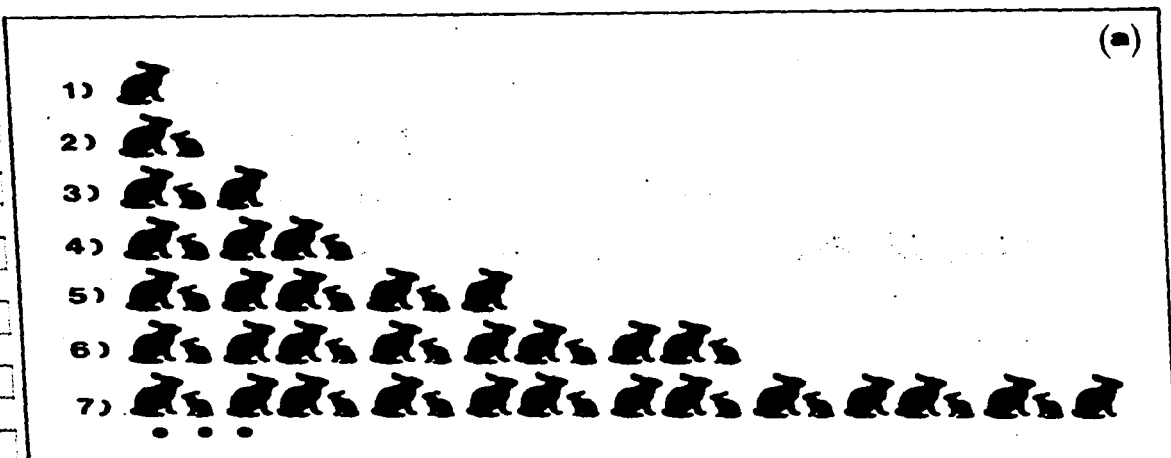
## CAPITULO I

### ELECTRONES Y SU LOCALIZACION EN CADENAS DE FIBONACCI

#### I.1. Secuencia de Fibonacci y la Quasiperiodicidad

La secuencia de Fibonacci se conoce desde la Edad Media. En 1202, el matemático italiano Leonardo Fibonacci de Pisa, quien en aquel entonces ya había introducido los números arábigos en Europa, propuso un modelo de la reproducción idealizada de conejos. En este problema se supone que los conejos adultos procrean un conejo bebé cada mes y los conejos bebés se convierten en adultos también en el lapso de un mes. Si se inicia de un conejo adulto, ¿qué tan grande será la colonia de conejos después de  $n$  meses? El problema se puede abordar como se muestra en la Figura I-1a, en donde se aprecia gráficamente el resultado de aplicar las reglas de reproducción mencionadas. Si sustituimos los conejos adultos por las letras mayúsculas A y los bebés por las letras minúsculas b, obtenemos una secuencia de las letras A y b (ver Fig. I-1b) que se conoce como la secuencia de Fibonacci. Nótese que la secuencia no es periódica ni tampoco es al azar, es decir, tiene un desorden bien estructurado con respecto a una secuencia repetitiva bien definida. Debido a esta peculiar simetría espacial, las secuencias de Fibonacci poseen propiedades muy interesantes. Sean  $N_A(n)$ ,  $N_b(n)$  y  $N(n)$  los números de letras A, b y el número total de letras que se encuentran en la generación  $n$  de la secuencia de Fibonacci, respectivamente; es decir,  $N(n)$  es el número total de conejos después de  $n$  meses. Se puede notar de la Figura I-1b que estos números están relacionados de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 N(n) &= N(n-1) + N(n-2), \\
 N_A(n) &= N(n-1), \\
 N_b(n) &= N(n-2).
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$



(b)

1) A

2) Ab

3) AbA

4) AbAAb

5) AbAAbAbA

6) AbAAbAbAAbAAb

7) AbAAbAbAAbAAbAbAAbAbA

...

Figura I-1. a) La secuencia de Fibonacci determinada a partir de un modelo de reproducción idealizada de conejos. El modelo supone que un conejo adulto procrea un bebé cada mes y éste se convierte en adulto en el mismo lapso. Si se parte de un conejo adulto en el primer mes, se observa la evolución de la colonia mes a mes. b) Secuencia de Fibonacci similar a la mostrada en a), para las primeras 7 generaciones, representada por las letras A y b.

Se tiene que los cocientes  $C(n)$  entre las poblaciones de A y b, es decir  $C(n) = N_A(n)/N_b(n)$ , para las primeras generaciones de la secuencia de Fibonacci están dados por:

$$C(2) = 1/1 = 1, \quad C(3) = 2/1 = 2, \quad C(4) = 3/2 = 1.5, \quad (1.2) \\ C(5) = 5/3 \approx 1.67, \quad C(6) = 8/5 = 1.6, \quad C(7) = 13/8 = 1.625, \dots$$

Se puede demostrar que la sucesión  $C(n)$  converge. Para determinar este límite se escribe convenientemente la  $C(n)$ , usando las relaciones (1.1), de la siguiente forma:

$$C(n) = \frac{N_A(n)}{N_b(n)} = \frac{N(n-1)}{N(n-2)} = \frac{N(n-2) + N(n-3)}{N(n-2)} = 1 + \frac{N_b(n-1)}{N_A(n-1)} = 1 + \frac{1}{C(n-1)}$$

Para  $n \rightarrow \infty$ ,  $C(n) = C(n-1) = \sigma$  y por lo tanto,

$$\sigma = 1 + \frac{1}{\sigma} \rightarrow \sigma = \frac{\sqrt{5}+1}{2} \approx 1.618034\dots, \quad (1.3)$$

A esta última cantidad  $\sigma$  se la conoce como la razón dorada, que es una característica importante de la secuencia de Fibonacci.

Existen diversas maneras de generar la secuencia de Fibonacci. Por ejemplo, en forma similar como se había generado la colonia de conejos; es decir, dada la generación  $n$  se obtiene la generación  $n+1$  substituyendo A por Ab y b por A. Otro método de construirla consiste en adherir dos secuencias de Fibonacci de generación menor, o sea que  $S(n) = S(n-1) \oplus S(n-2)$ . Este último método nos proporciona una clara noción del número de generación  $n$  y el número de elementos que se contiene en cada generación  $N(n)$ ; además constituye el punto clave para el proceso de renormalización, que discutiremos más adelante.

La secuencia de Fibonacci pertenece a una familia amplia de objetos quasiperiódicos; por ejemplo, en dos dimensiones los mosaicos de Penrose (1974) y los arreglos de icosaedros en tres dimensiones. Estos quasicristales son sólidos quasiperiódicos que poseen un desorden traslacional altamente estructurado, a diferencia de los sólidos cristalinos y de los amorfos. Aunque la investigación sobre los quasicristales comenzó hace pocos años, el concepto de la quasiperiodicidad es bien conocido, entre los matemáticos, desde principio del siglo.

La teoría de las funciones quasiperiódicas fue creada y desarrollada por H. Bohr (1924, 1925, 1926), como una generalización de las funciones perfectamente periódicas. En esta teoría una función  $f(x)$ , definida sobre todo el espacio real, es quasiperiódica si y sólo si: para toda  $\epsilon > 0$ , existe una  $\tau(\epsilon, f) \in \mathbb{R}$ , tal que

$$|f(x+\tau) - f(x)| \leq \epsilon, \quad (1.4)$$

para toda  $x$  en el dominio de la función. Un ejemplo de estas funciones es:

$$f(x) = \sin(2\pi x) + \sin(2\sqrt{2}\pi x). \quad (1.5)$$

Esta función no es periódica, ya que no existe ningún periodo  $T$  tal que  $f(x+T) = f(x)$ , para toda  $x \in \mathbb{R}$ . Sin embargo, dada una  $\epsilon > 0$ , siempre podemos encontrar un entero  $\tau$  tal que  $\tau\sqrt{2}$  difiere a otro entero por una cantidad menor que  $\epsilon/2\pi$ , por lo tanto

$$\begin{aligned} f(x+\tau) &= \sin[2\pi(x+\tau)] + \sin[2\pi(x+\tau)\sqrt{2}] \\ &= \sin(2\pi x) + \sin(2\pi x\sqrt{2} + \theta\epsilon) \\ &\leq f(x) + \epsilon; \end{aligned} \quad (|\theta| \leq 1)$$

es decir, la desigualdad (1.4) puede satisfacerse para toda  $\epsilon > 0$ .

Las propiedades analíticas de las funciones quasiperiódicas fueron cuidadosamente estudiadas por Besicovitch (1932). Se pueden expresar estas funciones en una serie de Fourier generalizada de la siguiente forma

$$f(x) \sim \sum A_l \exp(i\Lambda_l x), \quad (1.6)$$

en donde  $A_l$  son los coeficientes de Fourier y  $\Lambda_l = \sum_m r_{lm} a_m$ , siendo  $r_{lm}$  números racionales y  $a_m$  números reales linealmente independientes (en el sentido de que si  $\sum_m r_m a_m = 0$ , entonces  $r_m = 0$  para toda  $m$ ) que forman una base para  $\Lambda_l$ .

Se puede definir una función  $F(x_1, x_2, \dots)$ , multiperiodica con periodos respectivos inconmensurados para todas las variables, de la forma

$$F(x_1, x_2, \dots) \sim \sum A_l \exp(i \sum_m r_{lm} a_m x_m). \quad (1.7)$$

Por lo tanto, cualquier función quasiperiódica puede expresarse como la parte diagonal de una función multiperiodica de mayor dimensión; es decir

$$f(x) = \text{diag} \left\{ F(x_1, x_2, \dots) \right\} \equiv F(x, x, \dots). \quad (1.8)$$

A partir de esta última propiedad se pueden construir en general estructuras quasiperiódicas de una forma elegante. Se trata del método de proyección (Zia y Dallas, 1985) que consiste en proyectar los puntos de un hiperespacio de N-dimensiones hacia una hipersuperficie de D-dimensiones. En el caso particular de las secuencias de Fibonacci, se puede partir de una red cuadrada

bidimensional y se proyectan los puntos de la red hacia una línea recta que forma un ángulo  $\theta$  con el eje X, tal que  $\cot(\theta)=\sigma$ . Como un ejemplo, en la figura I-2 se muestran las proyecciones de los puntos de la red que se encuentran dentro de una distancia  $w$  alrededor de la línea recta  $\xi$  y de esta manera se obtiene una secuencia de segmentos largos y cortos del tipo de la secuencia de Fibonacci en la dirección  $\xi$ . Por otro lado, a partir de la ecuación (1.8) se pueden derivar muchas características físicas generales de los quasicristales (Romerio, 1971).

## I.2. Electrones en las Cadenas de Fibonacci

Existen muchos modelos para describir los electrones en sólidos. Históricamente, Drude (1900) fue el primero en formular la hipótesis de que la gran conductividad eléctrica y térmica de las sustancias metálicas podría explicarse debido a la presencia de grandes concentraciones de electrones libres en estos materiales. Sin embargo, el modelo de electrones libres sólo funciona moderadamente para sólidos metálicos y tiene dificultades para explicar los comportamientos electrónicos en otros materiales, ya que en el modelo no se toman en cuenta la geometría y las interacciones en el sistema. La manera más simple de tomar en cuenta la simetría traslacional del cristal y las interacciones es por medio de la aproximación de un solo electrón. En esta aproximación, se estudia el comportamiento de un electrón en un potencial periódico como resultado de la distribución periódica de carga asociada con los iones situados en los puntos reticulares, añadiendo el potencial promedio aportado por todos los demás electrones que pertenecen al cristal.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para potenciales perfectamente periódicos son las funciones de Bloch (1928). Para el caso del potencial periódico de pozos cuadrados

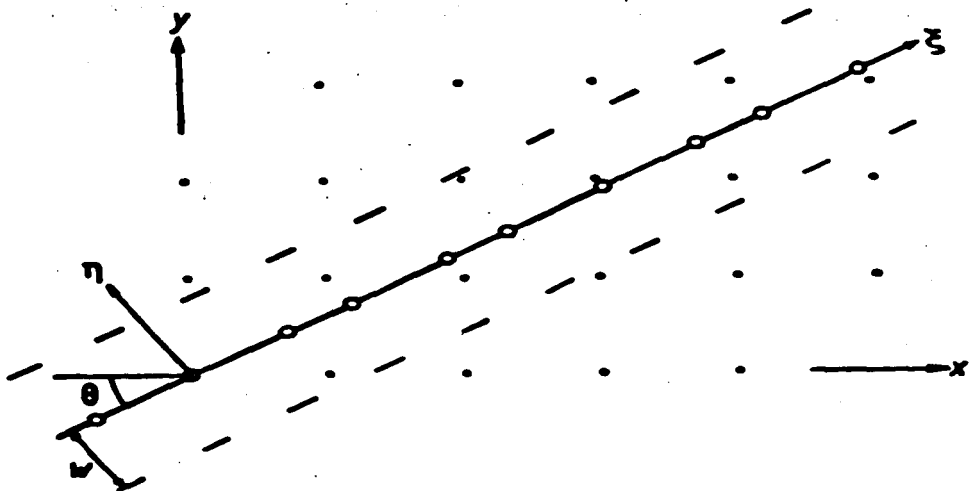


Figura I-2. Construcción de la secuencia de Fibonacci por medio del método de proyección. Los círculos abiertos son imágenes proyectadas en el eje  $z$  de los puntos, que se encuentran entre las líneas punteadas, de la red cuadrada bidimensional.



unidimensionales (ver Fig. I-3), Kronig y Penney (1931) encontraron soluciones analíticas del problema, que se muestran en la Fig. I-3. Se puede notar que los estados electrónicos forman bandas y en el espacio recíproco los bordes de las bandas se encuentran en las fronteras de las zonas de Brillouin, como si se estuviera doblando la curva de dispersión para las partículas libres y en cada doblez se abriese una brecha. En estos puntos se cumple la ley de Bragg (1912) y consecuentemente la onda se refleja coherentemente destruyendo la onda que venía con la misma longitud de onda, provocando un estado estacionario ( $v_g=0$ ). Estos resultados son consecuencias directas de la simetría traslacional del sistema y, por lo tanto, uno se hace la pregunta de ¿cómo podrían ser las bandas en un quasicristal donde no se puede doblar la curva de dispersión commensuradamente?. Esto se discutirá más adelante.

En general, se conocen las dos soluciones extremas del problema de los estados electrónicos en sólidos, que son por un lado la de ondas planas y por el otro, la de los estados atómicos individuales. En el método de ondas planas, se expresan el potencial y la parte periódica de las funciones de Bloch como una combinación lineal de ondas planas y de esta manera el problema de la ecuación de Schrödinger se reduce a resolver una ecuación secular. En el otro caso, se tienen las funciones de Wannier (1937) que son funciones centradas en los sitios  $i$ , parecidas a las funciones orbitales, pero ortogonales entre sí, es decir, con las integrales de traslape  $S_{ij} = \langle i|j \rangle = 0$ . Para estudiar los quasicristales, se encuentra más conveniente utilizar este último método, ya que se trata de un sistema aperiódico y los estados son generalmente más localizados.

El hamiltoniano expresado por medio de las funciones de Wannier se denomina hamiltoniano de enlace fuerte y para los

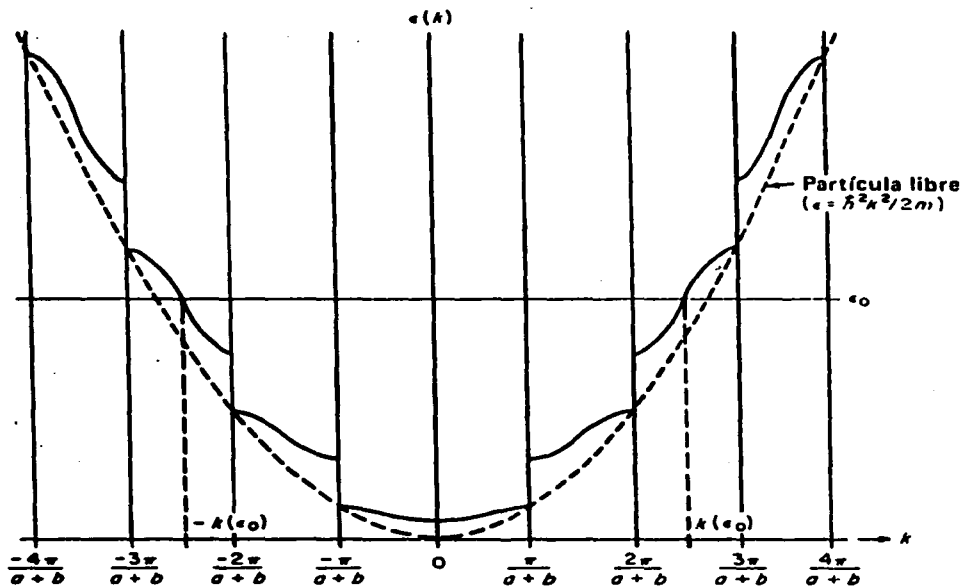
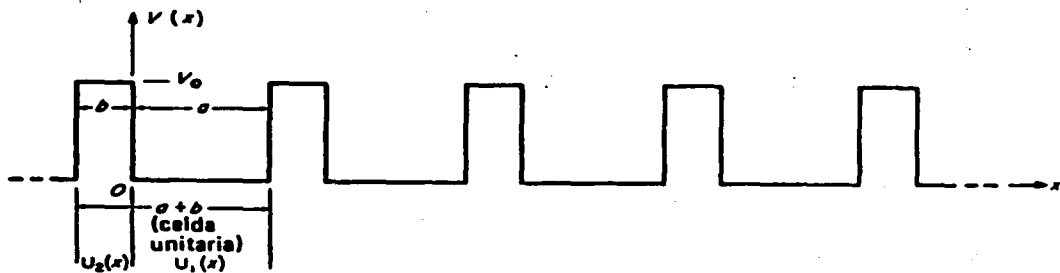


Figura 1-3. La parte superior de la figura, muestra el potencial periódico ideal de pozos cuadrados usado por Kronig y Penney. En la parte inferior se esquematiza la energía  $\epsilon$  en función del vector de onda  $k$ , de acuerdo con el modelo representado en la parte superior.

electrones tipo  $s$  tiene la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\sigma} \alpha_{i,\sigma} |i\sigma\rangle \langle i\sigma| + \sum_{i,j,\sigma} \beta_{i,j,\sigma} |i\sigma\rangle \langle j\sigma|, \quad (1.9)$$

en donde  $\sigma$  es la coordenada de espín,  $\alpha_{i,\sigma} = \langle i\sigma | H^{\text{core}} | i\sigma \rangle$  y  $\beta_{i,j,\sigma} = \langle i\sigma | H^{\text{core}} | j\sigma \rangle$  son los parámetros del hamiltoniano. En este caso,  $H^{\text{core}} = \nabla^2 - \sum_i 1/|r-R_i|$ , siendo  $r$  y  $R_i$  las coordenadas del electrón y de los iones, respectivamente. Un análisis detallado de estos parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  fue realizado recientemente por Barrio y del Castillo-Mussot (1988). Por otro lado, se nota que el hamiltoniano (1.9) no incluye correlaciones electrónicas, que son las responsables de muchos fenómenos colectivos electrónicos y que para incluirlas se puede usar el hamiltoniano de Hubbard (1963). Dentro de la aproximación de campo medio, el hamiltoniano de Hubbard puede reducirse al hamiltoniano de enlace fuerte, siendo los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  funciones de las densidades electrónicas. Este punto lo discutiremos en el capítulo tres.

En la aproximación de interacciones sólo a primeros vecinos y en el caso de problemas unidimensionales, el hamiltoniano (1.9) para cada  $\sigma$  puede escribirse como

$$\mathcal{H} = \sum_i \alpha_i |i\rangle \langle i| + \sum_i \beta_i (|i\rangle \langle i+1| + |i+1\rangle \langle i|). \quad (1.10)$$

Para el caso de las cadenas perfectamente periódicas existen muchas maneras de resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano (1.10). Aquí lo haremos con la ayuda de las funciones de Green (ver Apéndice B). En este formalismo, las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green estacionarias están dadas por:

$$(E - \alpha) G_{0,0} = 1 + \beta (G_{1,0} + G_{-1,0}) \quad (1.11)$$

y

$$(E - \alpha) G_{n,0} = \beta (G_{n+1,0} + G_{n-1,0}). \quad (1.12)$$

Uno de los métodos para resolver el problema es transformar la ecuación (1.12) al espacio recíproco ( $G_k = \sum_i \sum_j e^{ik(\alpha_i - \alpha_j)} G_{i,j}$ ), ya que en este caso todavía existe la simetría traslacional. De modo que

$$(E - \alpha) G_k = \beta (e^{-ika} G_k + e^{ika} G_k), \quad (1.13)$$

en donde  $\alpha$  es la distancia espacial entre los sitios de la cadena. Por lo tanto, la relación de dispersión tiene la forma siguiente:

$$E = \alpha + 2 \beta \cos(ka). \quad (1.14)$$

Otra manera de resolver las ecuaciones (1.11) y (1.12) es por el método de la matriz de transferencia (Matsuda, 1962). Sea  $G_{n,0} = T G_{n-1,0}$ , donde  $T$  es la matriz de transferencia y en este caso es simplemente un escalar; de la ecuación (1.12) se tiene que

$$(E - \alpha) T = \beta (T^2 + 1), \quad (1.15)$$

y por lo tanto,

$$T = \frac{E - \alpha \pm \sqrt{(E - \alpha)^2 - 4 \beta^2}}{2 \beta}. \quad (1.16)$$

Substituyendo la expresión (1.16) en la ecuación (1.11) y teniendo en cuenta de que  $G_{-1,0} = G_{1,0} = T G_{0,0}$ , se obtiene que

$$G_{0,0} = \frac{1}{E - \alpha - 2 \beta T} = \frac{1}{\mp \sqrt{(E - \alpha)^2 - 4 \beta^2}}. \quad (1.17)$$

La densidad local de estados electrónicos en el sitio 0 está relacionada con la función de Green a través de la expresión siguiente (Apéndice B):

$$\rho_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{0,0}(E). \quad (1.18)$$

Por lo tanto, la densidad de estados para una cadena lineal periódica se expresa como

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\beta^2 - (E-\alpha)^2}}, & \text{si } |E-\alpha| \leq 2|\beta|. \\ 0, & \text{si } |E-\alpha| > 2|\beta|. \end{cases} \quad (1.19)$$

En la figura I-4 se muestra gráficamente la solución (1.19) para  $\alpha = 0$ ,  $\beta = -1$ , y con una pequeña parte imaginaria en la energía ( $10^{-3}$ ). Nótese que la densidad de estados para una cadena lineal tiene singularidades en  $E = \alpha \pm 2\beta$  y los estados permitidos se encuentran dentro de estos dos límites.

El resultado (1.19) constituye un caso particular de un resultado general que se conoce como el teorema de Perron y Frobenius (Ziman, 1979). A continuación, deduciremos el teorema de una forma muy simple. Sean las soluciones de la ecuación de Schrödinger  $\Psi = \sum_i c_i |i\rangle$ , entonces las ecuaciones de movimiento para los coeficientes  $c_i$  son

$$(E - \alpha_i) c_i = \sum_{i \neq j} \beta_{i,j} c_j. \quad (1.20)$$

Así que

$$|E - \alpha_i| |c_i| = \left| \sum_{i \neq j} \beta_{i,j} c_j \right| \leq \sum_{i \neq j} |\beta_{i,j}| |c_j|. \quad (1.21)$$

DENSIDAD DE ESTADOS (unidades arb.)

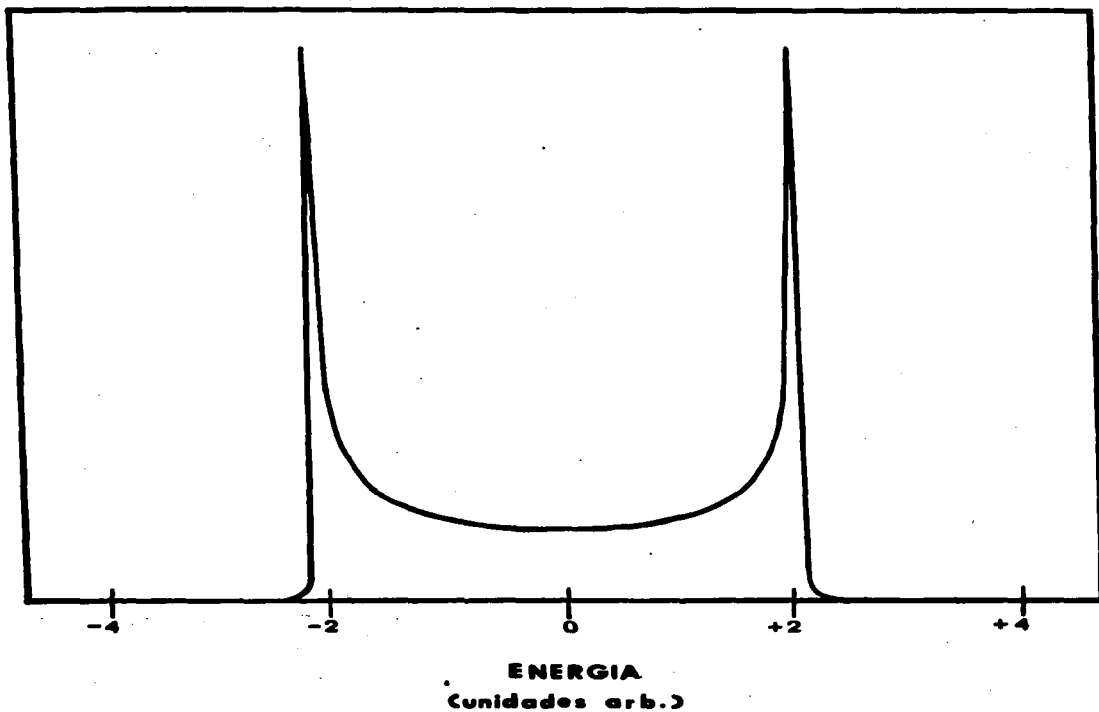


Figura I-4. Densidad de estados electrónicos que resulta del hamiltoniano de enlace fuerte (1.9), para una cadena periódica infinita con parámetros  $\alpha=0$  y  $\beta=-1$ . La gráfica contiene una pequeña parte imaginaria ( $\sim 10^{-3}$ ) en la energía.

Para el caso de un cristal perfecto  $|c_i| = |c_j|$ , ya que todos los sitios son idénticos, si además se supone que solamente las interacciones a primeros vecinos son importantes, entonces se tiene que

$$|E - \alpha| \leq Z |\beta|, \quad (1.22)$$

en donde  $Z$  es la coordinación local, o sea, el número de primeros vecinos que tiene un sitio del sistema. Para el caso de las cadenas lineales, la condición (1.22) se reduce a

$$\alpha - 2 |\beta| \leq E \leq \alpha + 2 |\beta|; \quad (1.23)$$

en otras palabras, la banda permitida para los electrones  $s$  en una cadena lineal tiene un ancho de  $4|\beta|$  y está centrada en  $\alpha$ .

Hasta aquí se han estudiado los sistemas unidimensionales perfectamente periódicos. Debido a la simetría traslacional del sistema, el problema se puede tratar fácilmente tanto en el espacio recíproco como en el espacio real. En cambio, en los sistemas quasiperiódicos la ausencia de la simetría traslacional impide estudiarlos con facilidad, ya que no existe el espacio recíproco correspondiente y en el espacio real, el tiempo de cómputo requerido por los métodos usuales (método de matriz de transferencia o método recurrente) crece como el número de sitios que se quiere tratar. Particularmente para las cadenas de Fibonacci, a pesar de que ha habido numerosos trabajos realizados sobre el tema, casi todos tratan con sistemas pequeños (ver por ejemplo: Nori y Rodríguez, 1986) o introducen periodicidades adicionales (Villaseñor-González, Mejía-Lira y Morán-López, 1988). A pesar de que muchas propiedades físicas se pueden estudiar en forma aproximada por medio de sistemas pequeños, muchas otras propiedades no son adecuadas de estudiar por medio de esos

sistemas, particularmente cuando se trata de cantidades extensivas o problemas que involucran interacciones de largo alcance. Por consiguiente, es importante desarrollar un método teórico que permita tratar de una manera eficiente las cadenas largas de Fibonacci.

A partir de los métodos de construcción de las cadenas de Fibonacci (Lu, Odagaki y Birman, 1986) y las ideas de renormalización (Ma, 1973; Niu y Nori, 1986), hemos desarrollado un nuevo método para estudiar las cadenas largas de Fibonacci (Wang y Barrio, 1989), en el cual se simplifica enormemente el problema. Para ilustrar el procedimiento y la exactitud del método, usaremos un hamiltoniano de enlace fuerte para electrones  $s$  con interacciones sólo a primeros vecinos del tipo (1.10). En el problema de las cadenas de Fibonacci, se pueden definir los dos tipos de sitios asignándole a un sitio dado  $i$  alguna de dos auto-energías diferentes  $\alpha_1$  ó  $\alpha_2$ . Este caso de desorden diagonal en el hamiltoniano corresponde al problema de sitios. Alternativamente, se podría definir el problema de enlaces, o desorden fuera de la diagonal, suponiendo dos valores para las integrales de traslape  $\beta_l$  y  $\beta_c$  que representan enlaces largos ( $l$ ) y enlaces cortos ( $c$ ), respectivamente.

Primeramente, analizaremos el problema de enlaces. En el lado izquierdo de la figura I-5 se muestran las primeras cuatro generaciones de las cadenas de Fibonacci. Las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green para la generación  $n=0$  están dadas por:



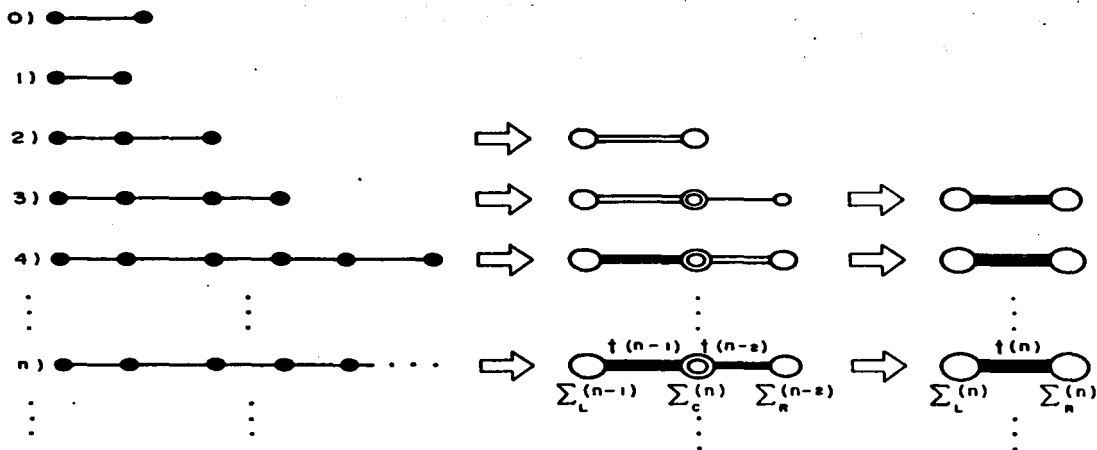


Figura 1-5. Esquema que muestra el proceso de renormalización para resolver una cadena de Fibonacci. Los círculos negros representan los átomos reales en una cadena de generación  $n$ , conectados por enlaces largos y cortos. Al final del proceso, se obtienen dos átomos efectivos (círculos blancos) conectados por un enlace efectivo. Existe un paso intermedio donde las cadenas renormalizadas de generaciones anteriores se conectan entre sí. La auto-energía del átomo de conexión es la suma de las auto-energías de los extremos de cada cadena, como lo indican los círculos dobles.

$$\begin{aligned}
 E G_{ii}(E) &= 1 + \beta_l G_{id}(E) \\
 E G_{dd}(E) &= 1 + \beta_l G_{di}(E) \\
 E G_{id}(E) &= \beta_l G_{dd}(E) \\
 E G_{di}(E) &= \beta_l G_{ii}(E)
 \end{aligned}
 \tag{1.24}$$

en donde  $i$  y  $d$  etiquetan el sitio a la izquierda y a la derecha, respectivamente. En el problema de enlaces, las auto-energías  $\alpha$  tienen el mismo valor para todos los sitios y consecuentemente se le asigna el valor de cero. Esto se debe a que su valor absoluto es irrelevante, ya que solamente desplaza el espectro como un entero en la escala de energía y no modifica la estructura de las bandas. Debido a la simetría del hamiltoniano (1.10), la matriz  $G$  es simétrica y por lo tanto se reduce el número de ecuaciones necesarias. El conjunto de ecuaciones de movimiento para la cadena  $n=1$  es idéntico a las ecuaciones (1.24), excepto que se reemplaza  $\beta_l$  por  $\beta_c$ . Para la generación  $n=2$ , se tiene un conjunto de ecuaciones del tipo

$$\begin{aligned}
 E G_{ii}(E) &= 1 + \beta_c G_{mi}(E) \\
 E G_{mi}(E) &= \beta_c G_{ii}(E) + \beta_l G_{di}(E) \\
 E G_{di}(E) &= \beta_l G_{mi}(E),
 \end{aligned}
 \tag{1.25}$$

en donde  $m$  etiqueta el sitio medio. Se pueden renormalizar las coordenadas del sitio medio substituyendo la segunda ecuación de (1.25) en las ecuaciones para los extremos. Por lo tanto, las ecuaciones de movimiento para la generación  $n=2$  quedan expresadas como:

$$\begin{aligned}
 (E - \Sigma_i(2)) G_{ii} &= 1 + t(2) G_{id} \\
 (E - \Sigma_d(2)) G_{dd} &= 1 + t(2) G_{id} \\
 (E - \Sigma_i(2)) G_{id} &= t(2) G_{dd} \\
 (E - \Sigma_d(2)) G_{di} &= t(2) G_{ii} .
 \end{aligned}
 \tag{1.26}$$

en donde  $\Sigma_i(2) = \beta_c^2/E$ ,  $\Sigma_d(2) = \beta_l^2/E$  y  $t(2) = \beta_c\beta_l/E$ . Nótese que existe una analogía entre las ecuaciones (1.26) y (1.24), excepto que las auto-energías ( $\Sigma$ ) y las interacciones ( $t$ ) son dependientes de la energía, como un resultado de la renormalización del sitio medio.

Para las generaciones posteriores se puede seguir empleando el mismo procedimiento, como se indican en la figura I-5. Así, para la generación tres, la cadena está formada por dos cadenas, una de generación  $n=2$  a la izquierda y la otra de generación  $n=1$  a la derecha. En esta cadena se puede realizar el procedimiento de renormalización como indica la flecha después de la cadena  $n=3$  en la figura I-5. Se debe tener cuidado de que la auto-energía del sitio que conecta las dos cadenas sea la suma de las auto-energías correspondientes a los sitios extremos renormalizados en cada cadena por separado; estos se simbolizan por un doble círculo en dicha figura. Para cadenas de cualquier generación, se parte de las dos cadenas renormalizadas de las generaciones anteriores, se define la auto-energía del sitio medio y se renormalizan las coordenadas del sitio medio, justamente como se hizo para llegar a las ecuaciones (1.26).

Las fórmulas generales de recurrencia para las auto-energías y las interacciones efectivas están dadas por

$$\begin{aligned}
 \Sigma_m(n) &= \Sigma_d(n-1) + \Sigma_i(n-2) \\
 t(n) &= t(n-1) t(n-2) / [E - \Sigma_m(n)] \\
 \Sigma_i(n) &= \Sigma_i(n-1) + t^2(n-1) / [E - \Sigma_m(n)] \\
 \Sigma_d(n) &= \Sigma_d(n-2) + t^2(n-2) / [E - \Sigma_m(n)].
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

Los valores iniciales para las dos primeras generaciones son

$$\Sigma_i(0) = \Sigma_i(1) = \Sigma_d(0) = \Sigma_d(1) = 0 \quad \text{y} \quad t(0) = \beta_l, \quad t(1) = \beta_c.$$

Por lo tanto, se puede calcular inmediatamente la densidad local de estados para el sitio medio en una generación dada usando la ecuación (1.18) y

$$G_{mm} = \left\{ E - \Sigma_m(n) - \frac{t^2(n-2)}{E - \Sigma_d(n-2)} - \frac{t^2(n-1)}{E - \Sigma_i(n-1)} \right\}^{-1} \tag{1.28}$$

De las ecuaciones (1.27) se nota que el tiempo del cómputo necesario para resolver el problema crece linealmente con el número de generación  $n$ . Por otro lado, sabemos que el número total de átomos que contiene una cadena crece exponencialmente con el número de generación de la cadena ( $N(n) \sim \sigma^n$ ), por lo tanto el método nos permite calcular propiedades físicas en cadenas de dimensión macroscópica.

En la figura I-6a se muestra la densidad local de estados electrónicos del tipo  $s$  en el sitio medio de una cadena de generación  $n=50$  con los valores  $\beta_l = -1.0$  y  $\beta_c = -1.5$ . Se puede notar que la estructura de bandas es muy similar a las reportadas para cadenas cortas (Fujita y Machida, 1986) y para las cadenas con periodicidad adicional (Villaseñor-González, Mejía-Lira y Morán-López, 1988), excepto que la estructura de bandas en nuestro caso está mejor definida. Esto se puede apreciar claramente

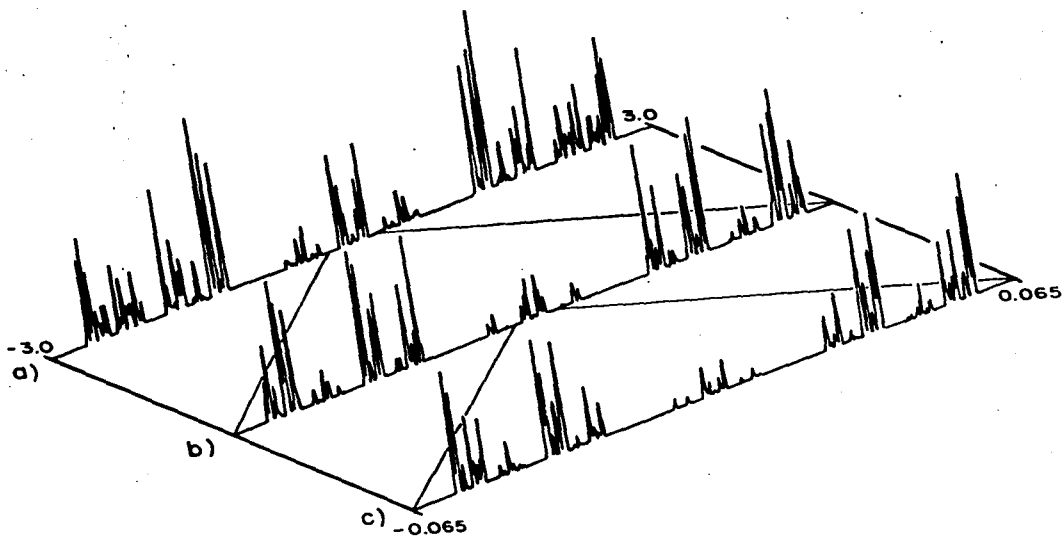


Figura I-6. Densidad de estados local del sitio central en una cadena de generación  $n=50$ . El comportamiento auto-similar del espectro se ilustra a través de la doble amplificación de la región de energía alrededor de la porción central; a) de  $-3.0$  a  $3.0$ , b) de  $-0.15$  a  $0.15$ , c) de  $-0.065$  a  $0.065$ .

amplificando una pequeña porción del espectro alrededor de  $E=0$ , como se muestran en las figuras I-6b y I-6c. En cada figura se ha añadido a la energía una pequeña parte imaginaria del orden de  $10^{-4}$  veces el ancho de la banda.

Como se muestra en la Fig. I-6, es evidente la estructura fractal del espectro de la densidad de estados, puesto que la distribución de bandas permitidas y bandas prohibidas es auto-similar. En principio, en una cadena infinita esta propiedad debería de conservarse aun amplificando el espectro un número infinito de veces. Sin embargo, debido a las fluctuaciones numéricas este proceso de amplificación tiene un límite práctico y es cuando la computadora pierde la mayoría de sus cifras significativas (en cuadruple precisión esto ocurre típicamente después de repetir el proceso ocho veces). A pesar de la apariencia auto-similar del espectro, las alturas de los picos varían de una escala a otra, debido a que el espectro es del tipo de conjunto de Cantor (Kohmoto y Oono, 1984) y las alturas de la función, para una rejilla dada de energía de la gráfica, dependen de que si se hallan exactamente a los máximos locales. Se hace notar que las gráficas de la figura I-6 se han hecho con una malla de 500 puntos igualmente espaciados.

Ahora pasaremos al estudio del problema de sitios. Este problema puede resolverse de una manera enteramente análoga, a como se resolvió el problema de enlaces, excepto que en el último paso del proceso de renormalización se tienen cuatro sitios en lugar de tres. Esto se debe a que las dos cadenas  $n-1$  y  $n-2$  tienen que unirse por un enlace real  $\beta$  para construir la cadena de generación  $n$ . Las fórmulas de recurrencia para el problema de sitios son:

$$\begin{aligned}
 t(n) &= \frac{t(n-1) t(n-2) \beta}{[E - \Sigma_1(n-2)][E - \Sigma_d(n-1)] - \beta^2} \\
 \Sigma_1(n) &= \Sigma_1(n-1) + \left[ \frac{t(n-1)}{t(n-2)} \right] \left[ \frac{t(n)}{\beta} \right] [E - \Sigma_1(n-2)] \\
 \Sigma_d(n) &= \Sigma_d(n-2) + \left[ \frac{t(n-2)}{t(n-1)} \right] \left[ \frac{t(n)}{\beta} \right] [E - \Sigma_d(n-1)].
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Nótese que las auto-energías de los dos sitios medios en la cadena  $n$  son exactamente las mismas, que las auto-energías  $\Sigma_d(n-1)$  y  $\Sigma_1(n-2)$  para los extremos en las cadenas  $n-1$  y  $n-2$ . Las condiciones iniciales del problema son

$$\begin{aligned}
 \Sigma_1(2) &= \alpha_1, \quad \Sigma_d(2) = \alpha_2, \quad t(2) = \beta; \\
 \Sigma_1(3) &= \Sigma_d(3) = \alpha_1 + \beta^2 / (E - \alpha_2), \quad t(3) = \beta^2 / (E - \alpha_2).
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

En esta ilustración del método, se obtuvieron solamente las densidades locales en el sitio medio o en los extremos de una cadena finita, a pesar de que no es difícil establecer ecuaciones equivalentes para cualquier sitio dado en la cadena. Por lo tanto, en principio, se puede obtener la densidad total calculando la traza de la función de Green.

Hasta aquí hemos estudiado una de las peculiaridades de los sistemas quasiperiódicos: la fractalidad en la estructura de su densidad de estados electrónicos. Otro punto interesante a investigar es la naturaleza de estos estados, la cual discutiremos en la siguiente sección.

### 1.3. Localización de los Estados Electrónicos y los Exponentes de Lyapunov

Un problema fascinante, que aún hoy en día permanece sin aclarar, es la localización de los estados electrónicos en los

quasicristales y en particular, en las cadenas de Fibonacci. De los estudios realizados en los sólidos amorfos se sabe que, en sistemas unidimensionales perfectamente periódicos, una perturbación infinitesimal provoca una localización de todos los estados electrónicos (Mott y Twose, 1961). Sin embargo, a pesar del "desorden" en las cadenas de Fibonacci, recientemente se ha demostrado (Delyon y Petritis, 1986) que todos los estados son delocalizados, para el caso de desorden diagonal (o problema de sitios). Por otro lado, existen cálculos numéricos (Liu y Riklund, 1987) que afirman la coexistencia de los tres tipos de estados, a saber: extendidos, localizados y críticos (o exóticos). Los estados críticos se definen (Kohmoto, Sutherland y Tang, 1987) como estados que no están localizados, ni que están completamente extendidos, sino que tienen funciones de onda auto-similares en el espacio real. Un buen método, que se ha comprobado en sistemas desordenados, para estudiar el problema de la localización es calcular los exponentes de Lyapunov cuyo significado físico discutiremos a continuación.

En general, siempre se puede expandir la solución de la ecuación de Schrödinger en las funciones de Wannier  $|i\rangle$  de la forma  $\Psi = \sum_i c_i |i\rangle$ , ya que éstas forman una base completa. En sistemas unidimensionales, cuando se tratan problemas de enlaces (o desorden no diagonal) en la aproximación de interacciones a primeros vecinos, se obtienen ecuaciones de movimiento para los coeficientes  $c_i$  similares a las ecuaciones (1.20), siendo éstas:

$$E c_i = \beta_{i-1} c_{i-1} + \beta_i c_{i+1}. \quad (1.31)$$

En el formalismo de las matrices de transferencia  $M$  (diferentes a las matrices de transferencia  $T$  que actúan sobre las funciones de Green) la ecuación (1.31) puede reescribirse como



$$\begin{bmatrix} c_{i+1} \\ c_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E/\beta_i & -\beta_{i-1}/\beta_i \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_i \\ c_{i-1} \end{bmatrix} \equiv M_i(E) \begin{bmatrix} c_i \\ c_{i-1} \end{bmatrix}. \quad (1.32)$$

De la ecuación (1.32) resulta que

$$\begin{bmatrix} c_{n+1} \\ c_n \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^n M_i(E) \begin{bmatrix} c_1 \\ c_0 \end{bmatrix} \equiv M(n;E) \begin{bmatrix} c_1 \\ c_0 \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

en donde  $M(n;E)$  es el producto de las matrices  $M_i(E)$ . De la ecuación (1.33) se tiene que, para una energía dada, si la magnitud de  $M(n;E)$  crece con el número de matrices que contiene el producto, entonces las diferentes funciones de Wannier, que corresponden a diferentes sitios, tienen contribuciones  $c_i$  muy diferentes a la función propia  $\Psi$ . Consecuentemente se dice que  $\Psi$  es un estado localizado, puesto que  $\sum_i c_i^2 = 1$  (condición de normalización de  $\Psi$ ). Existen diversas formas de localización dependiendo del comportamiento del producto  $M(n;E)$  con respecto a  $n$ . Borland (1963) demostró que para sistemas desordenados unidimensionales la norma del producto  $M(n;E)$  crece exponencialmente con el número  $n$ , es decir

$$\| M(n;E) \| \sim e^{\gamma n}, \quad (1.34)$$

en donde la norma  $\| \cdot \|$  se define como

$$\| A \| \equiv \langle A, A \rangle = \text{tr}(A^\dagger A). \quad (1.35)$$

A partir de (1.34), los exponentes de Lyapunov se definen (Kohmoto, 1986) como

$$\gamma(E) \equiv \lim_{m \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{m} \ln \| M(m;E) \| \right]. \quad (1.36)$$

Para los estados localizados exponencialmente, los exponentes de Lyapunov se identifican (Delyon, Lévy y Souillard, 1985) con el inverso de la longitud de localización. Para los estados localizados en forma no exponencial, los exponentes de Lyapunov siguen proporcionándonos cierta idea del grado de localización en que se encuentra el estado, a pesar de no ser el inverso de la longitud de localización.

En las cadenas de Fibonacci,  $M(m;E)$  es un producto de  $M_i$  cuyo orden está determinado por la secuencia de Fibonacci. En estas cadenas, hay sólo tres tipos diferentes de  $M_i$  (Kohmoto, Sutherland y Tang, 1987), siendo éstos:

$$M_{lc} = \begin{bmatrix} E/\beta_l & -\beta_c/\beta_l \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, M_{cl} = \begin{bmatrix} E/\beta_c & -\beta_l/\beta_c \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ y } M_{cc} = \begin{bmatrix} E/\beta_c & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},$$

en donde los dos subíndices en  $M$  simbolizan la naturaleza de los enlaces a la izquierda y a la derecha del sitio  $i$ .

Usando el método de adhesión que discutimos en la sección anterior y aprovechando la propiedad asociativa de los productos de matrices, se puede evaluar  $M(m;E)$  de una manera muy simple. Supongamos que se conocen  $M(m_{n-1};E)$  para la generación  $n-1$  y  $M(m_{n-2};E)$  para la generación  $n-2$ , entonces el producto  $M(m_n;E)$  para la generación  $n$  está dado por

$$M(m_n;E) = \prod_{k=1}^{m(n)-1} M_k = \left[ \prod_{l=1}^{m(n-2)-1} M_l \right] M_m \left[ \prod_{j=1}^{m(n-1)-1} M_j \right], \quad (1.37)$$

es decir,

$$M(m_n;E) = M(m_{n-2};E) M_m M(m_{n-1};E), \quad (1.38)$$

en donde  $M_m$  puede ser  $M_{cc}$  o  $M_{cl}$ , según sea la generación par o impar, respectivamente. La relación recursiva (1.38) es fácil de evaluar numéricamente. Una vez teniendo la matriz  $M(m;n;E)$  se calcula la suma de los cuadrados de los elementos de la matriz y finalmente se obtiene el logaritmo de la suma y se divide entre  $m(n)$ . De esta manera se obtienen los exponentes de Lyapunov para cada energía  $E$ .

Los resultados para generación  $n=50$  ( $m \sim 10^{40}$  átomos) con los mismos parámetros de la figura I-6 ( $\beta_l = -1.0$  y  $\beta_c = -1.5$ ) se muestran en la figura I-7. En esta figura se puede notar que la distribución de las bandas está mejor definida que en el espectro de las densidades de estados, puesto que los exponentes de Lyapunov no contienen partes imaginarias en la energía. La estructura fractal del espectro es también evidente, si se comparan los dos espectros mostrados en diferentes escalas de energía [Fig. I-7a y I-7b]. Una distribución de bandas, similar a la que se muestra en la Fig. I-7, se ha reportado (Vergés, *et al* 1987) para el coeficiente de transmisión en una cadena de Fibonacci de 56 enlaces.

En la figura I-7 podemos notar que el estado central ( $E=0$ ) es siempre extendido, ya que el exponente de Lyapunov correspondiente es prácticamente cero. Esto se puede apreciar con mayor claridad si se grafica el inverso del exponente contra la energía como se muestra en las figuras I-8. El inverso del exponente nos proporciona la medida de la extensión del estado alrededor de un sitio dado en el espacio real. En la figura I-8a se presenta el inverso del exponente de Lyapunov en una escala logarítmica, para el mismo caso de las gráficas I-7. Nótese que los estados más localizados se encuentran en medio de la llamada banda prohibida y tienen una extensión de aproximadamente 7 sitios de la red; esta

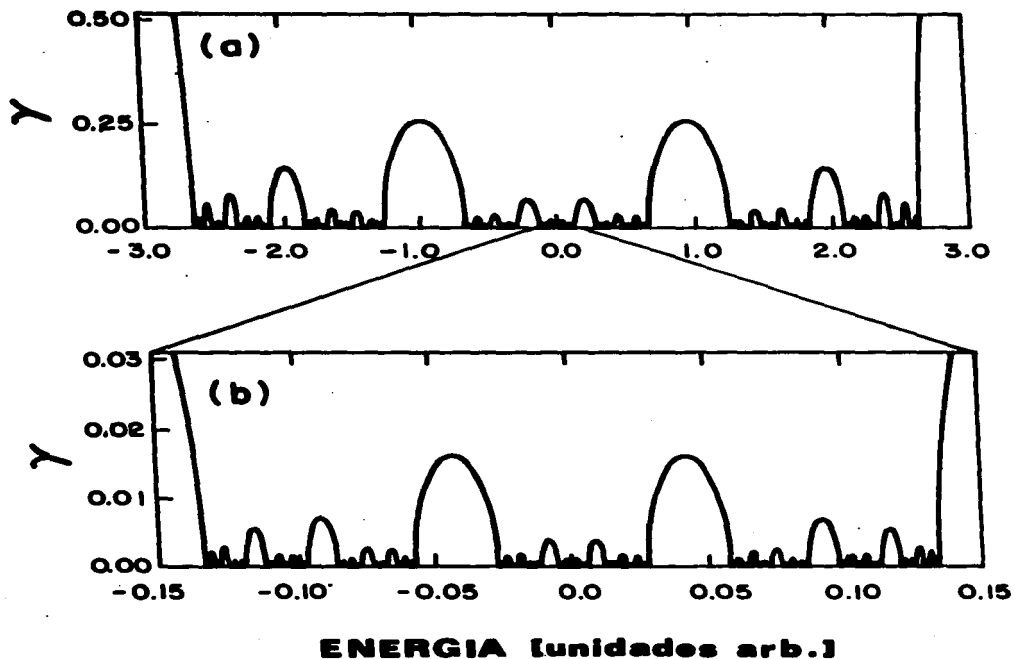


Figura I-7. a) Exponente de Lyapunov  $\gamma(E)$ , calculado en una cadena de generación  $n=50$ . b) Amplificación de la región alrededor de la energía  $E=0$  indicada en a).

extensión es razonable ya que son estados superficiales. Para una cadena realmente infinita, es decir sin extremos, no existen estados accesibles en las bandas prohibidas.

Los estados en las bandas permitidas, que se muestran en la figura I-8a, presentan varios grados de localización. En particular, el pico central se extiende a lo largo de toda la cadena ( $\sim 10^{10}$  sitios de la red). La distribución de las longitudes de localización no es regular, como la es en el caso de una cadena finita perfecta mostrada en la figura I-8c (siendo  $\beta_1 = \beta_c = -1$ ), donde se nota claramente que los estados en los bordes de la banda son los más afectados por la finitud de la cadena (Abrahams, *et al.* 1979; MacKinnon y Kramer, 1983). Las alturas de los picos en la figura I-8a son en cierta manera arbitrarias, ya que el espectro es un conjunto de Cantor (Kohmoto y Oono, 1984) y consecuentemente la altura de los picos dependen de los valores de la energía que se escojan para hacer la gráfica. En el caso de que los máximos se encuentren en valores irracionales de la energía, es imposible obtenerlos con un cálculo numérico.

En la figura I-8b se muestran los resultados del cálculo para la generación  $n=100$  ( $10^{20}$  sitios de la red; las fluctuaciones numéricas empiezan a ser importantes cuando  $m > 10^{30}$ ). En esta figura, podemos observar que el único estado que se extiende a lo largo de toda la cadena es el estado con  $E=0$ . Obviamente, es incorrecto excluir la posibilidad de que otros estados, en medio de algunas de las sub-bandas, pudieran ser también extendidos. El pico central *siempre* crece conforme se aumenta el número de sitios en la cadena; es decir, el estado correspondiente siempre permanece delocalizado.

Sabemos que los bordes de banda son los estados más coherentes y consecuentemente, son los más afectados por la

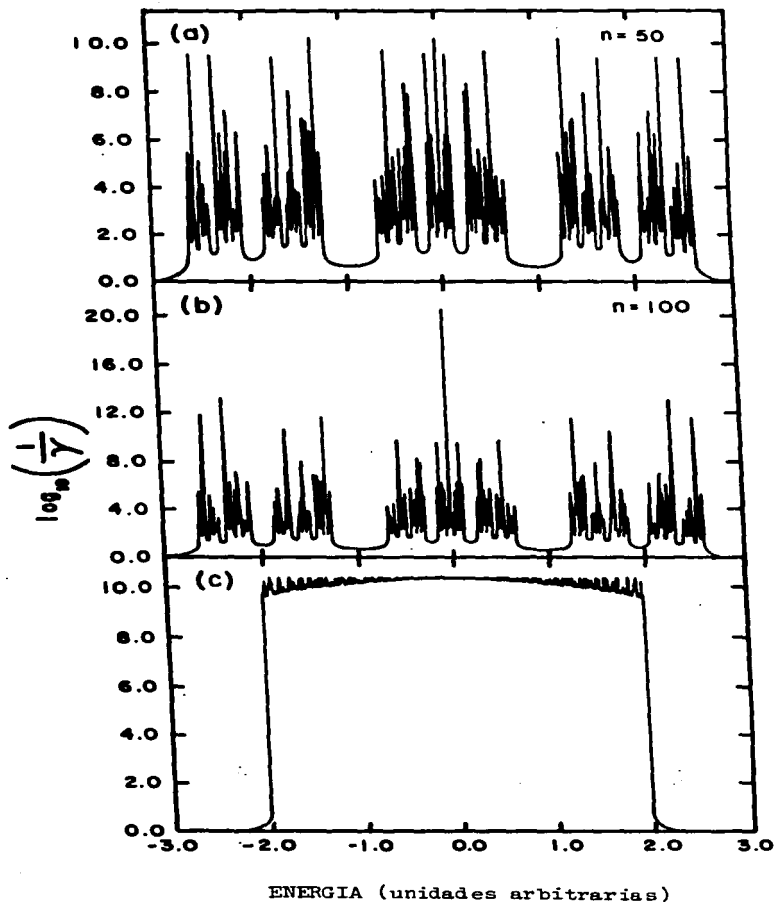


Figura I-8. a) Logaritmo del inverso del exponente de Lyapunov en función de la energía, para una cadena con aproximadamente  $2.036 \times 10^{10}$  átomos. b) Lo mismo que en a), pero para una cadena con aproximadamente  $5.731 \times 10^{20}$  átomos. Obsérvese que la extensión del pico central es del orden de la longitud de la cadena. c) La misma cantidad calculada en una cadena finita perfecta ( $\beta_1 = \beta_c = -1$ ) con igual número de átomos que en a).

presencia de superficies. En nuestro caso, tenemos una cadena finita aunque muy larga, y la existencia de extremos en la cadena localizan los estados que se encuentran cerca de los bordes de banda. Por otro lado, la quasiperiodicidad del sistema hace que el espectro tenga una forma fractal, de tal manera que los bordes de las sub-bandas se encuentran casi en todo el espectro. Por lo tanto, en nuestro cálculo numérico todos los estados resultaron localizados excepto el pico central, debido a su posición privilegiada dentro del espectro. A pesar de que el análisis es solamente satisfactorio para el pico central, se esperan encontrar picos similares en el centro de cada sub-banda, como se ha demostrado en el problema de sitios (Delyon y Petritis, 1986). Esto mismo se sugiere también de los resultados del cálculo de las correlaciones de largo alcance involucradas en la respuesta Raman de una superred de Fibonacci (Das Sarma, Kobayashi, y Prange, 1986; Wang y Barrio, 1988). El detalle de este cálculo lo discutiremos en el segundo capítulo.

Hemos hecho el mismo cálculo del exponente de Lyapunov para el problema de sitios, y el cuadro que se obtiene es similar al del caso de enlaces discutido anteriormente. Por lo tanto, se puede concluir que no existen diferencias esenciales en la naturaleza de los espectros de ambos casos.

En resumen, hemos descrito un método que permite, por vez primera, estudiar las cadenas de Fibonacci muy largas ( $10^{20}$ ) aunque finitas. Uno de los resultados más notables de la teoría es la no localización del pico central del espectro de Fibonacci. Se debe de recordar que el "desorden" quasicristalino se comporta en una forma peculiar reteniendo muchas de las propiedades usualmente asociadas con los cristales. Este sistema no presenta desorden aleatorio ni desorden local, sino un desorden bien estructurado que refleja la periodicidad de la estructura, de

mayor dimensión, a partir de la cual fué construido el sistema (Zia y Dallas, 1985).

El presente estudio ha sido útil para aclarar la controversia acerca de la naturaleza de los estados electrónicos en una cadena de Fibonacci. Los resultados obtenidos a partir de este cálculo numérico están de acuerdo con las conclusiones extraídas de un análisis cuidadoso de la función de onda del pico central (Kohmoto y Banavar, 1986) y sugieren que la ausencia de la localización demostrada para el problema de enlaces es también cierta para el problema de sitios (Wang y Barrio, 1989).

En particular, un punto de extrema importancia es que la presencia de superficies puede modificar las propiedades de un sistema en forma drástica. En general, para una cadena lineal sólo existen 2 estados de superficie y su peso en el espectro total es  $2/N_T$ , que es despreciable cuando el número total de átomos  $N_T$  es muy grande, siendo exactamente cero cuando  $N_T = \infty$ . En el caso del desorden quasicristalino el efecto de la superficie no es despreciable, no importa cuan grande sea el  $N_T$ . Podemos concluir categóricamente que no es lo mismo una cadena infinita (matemáticamente esto significa sin superficies) que una cadena infinitamente grande.

El nuevo método de renormalización que hemos discutido en este capítulo puede ser útil también para analizar situaciones más complejas que los electrones tipo s, ya que se lo puede extender a sistemas con más de un electrón por átomo, y a otras excitaciones, tales como fonones, magnones y plásmos.



## CAPITULO II

### EFFECTO RAMAN EN SUPERREDES QUASIPERIODICAS

#### II.1. Dispersión Raman

La interacción de la radiación con la materia ha sido ampliamente utilizada en la investigación de las propiedades de los sólidos. Particularmente, el proceso de la dispersión de luz en sólidos destaca por su simplicidad, su precisión y la gran cantidad de información que nos proporciona. Históricamente, Brillouin (1922) fué el primero que predijo la dispersión de la luz por ondas sonoras y es Smekal (1923) quien desarrolló en 1923 una teoría sobre la dispersión de la luz por un sistema con dos niveles cuánticos de energía. Esta última teoría contiene las características esenciales del fenómeno que fué descubierto por Raman (1928) e, independientemente, por Landsberg y Mandelstam (1928). Este nuevo efecto, al que posteriormente se le denomina dispersión Raman, constituye una excelente herramienta para estudiar las excitaciones en los sólidos y las estructuras moleculares. Sin embargo, la dispersión Raman en sólidos no fué accesible sino hasta 1960, con la aparición de los rayos Laser, debido a la pequeñez de la sección transversal de la dispersión Raman para muchos materiales. La potencia, monocromaticidad, coherencia y colimación del Laser han cambiado drásticamente la situación de la espectroscopía de la dispersión inelástica, misma que se explica a continuación.

Cuando un haz de luz de una frecuencia dada pasa por un material, una parte del haz se desvía de la dirección de propagación incidente (Fig. II-1), este fenómeno se conoce como la dispersión de la luz. Esta luz dispersada puede contener otras frecuencias, además de la frecuencia de la luz incidente, formando así un espectro de dispersión como se muestra en la parte inferior

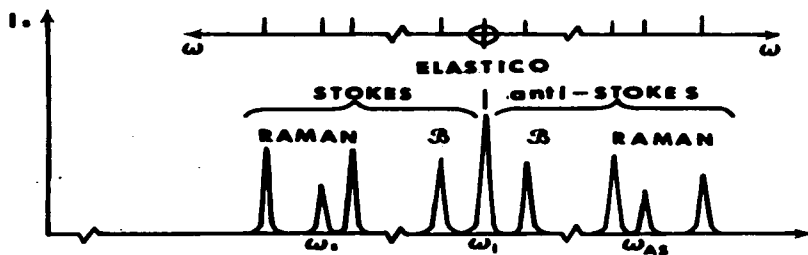
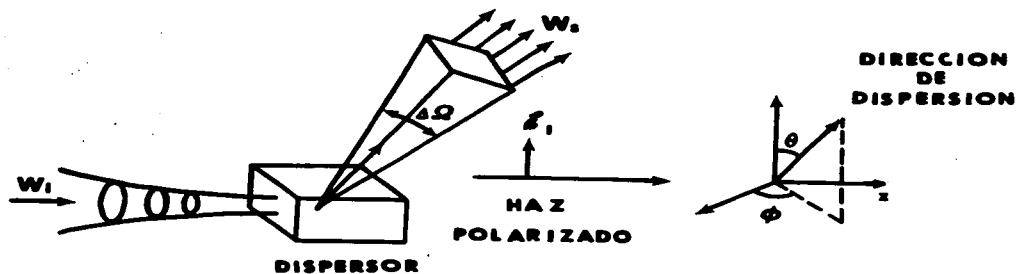


Figura II-1. Representación esquemática de las dispersiones de las ondas electromagnéticas en sólidos (diagrama superior), en donde  $W_i$  y  $W_e$  simbolizan las energías del haz incidente y del dispersado, respectivamente. En la parte inferior de la figura se muestra un espectro típico de la intensidad del haz dispersado en función de la frecuencia  $\omega$ . El símbolo  $\beta$  representa la dispersión Brillouin.

de la figura II-1. La parte de dispersión a frecuencias diferentes respecto al haz incidente, se denomina dispersión inelástica. La dispersión Raman es una dispersión inelástica.

En general, la descripción teórica de los procesos microscópicos involucrados en la dispersión Raman es bastante compleja, puesto que se trata de un problema de muchos cuerpos en donde además intervienen interacciones de varios tipos de excitaciones. En el modelo de fonones para la dispersión Raman, los procesos microscópicos que intervienen son los siguientes: los fotones incidentes excitan a los electrones del sólido, éstos a su vez interaccionan con los fonones del mismo y finalmente los electrones regresan a su estado base emitiendo fotones, que forman el haz de dispersión con frecuencia diferente al haz incidente. Si uno renormaliza las coordenadas de los electrones, el proceso se reduce simplemente a una dispersión de fotones por fonones. Las reglas de selección para el efecto Raman de primer orden son:

$$\omega = \omega' \pm \Omega, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}, \quad (2.1)$$

en donde  $\omega$  es la frecuencia del fotón incidente y  $\mathbf{k}$  el vector de onda del mismo;  $\omega'$  y  $\mathbf{k}'$  son, a su vez, los del fotón dispersado. Por otro lado, en las ecuaciones (2.1),  $\Omega$  y  $\mathbf{K}$  representan la frecuencia y el vector de onda de una excitación elemental que se involucra en el proceso de dispersión, y que en nuestro caso se trata de un fonón. Debido a que el inverso de la longitud de onda de la luz es muy pequeño comparando con la extensión de la primera zona de Brillouin del sólido, la regla de la conservación de momentum sólo permite la participación de los fonones que se encuentran alrededor del punto  $\Gamma$  ( $\mathbf{K}=\mathbf{0}$ ), en el espacio recíproco. En otras palabras, por medio de dispersiones de luz, sólo podemos estudiar las excitaciones que se encuentran cerca del centro de la zona de Brillouin en cristales. En materiales amorfos se relajan

estas reglas de selección ya que  $K$  no es un buen número cuántico y el espectro Raman contiene en principio todos los modos vibracionales.

Existen muchos modelos para describir la dispersión Raman (Cardona, 1975); entre ellos, el modelo de polarizabilidad de enlaces se distingue por su relación directa con las propiedades microscópicas del sólido. Sabemos que la luz como una onda electromagnética que se propaga en un medio induce la polarización eléctrica de éste. El vector del momento dipolar inducido  $P$  está dado por:

$$P = \alpha E \quad (2.2)$$

en donde  $E$  es el vector eléctrico de la luz incidente con frecuencia  $\omega$  y  $\alpha$  es el tensor de polarizabilidad. En general, la polarizabilidad cambia cuando los núcleos se desplazan de sus posiciones de equilibrio. En las coordenadas normales de vibración  $\zeta_i$  se tiene que:

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}^0 + \sum_i \left[ \frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial \zeta_i} \right]_0 \zeta_i + \dots \quad (2.3)$$

Teniendo en cuenta que  $\zeta_i = \zeta_i^0 \cos(\Omega_i t)$ ,  $E_i = E_i^0 \cos(\omega t)$  y substituyendo en la ecuación (2.2), se obtiene:

$$P_x = (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos(\omega t) + \sum_i \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial \zeta_i} \right)_0 E_x^0 + \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial \zeta_i} \right)_0 E_y^0 + \left( \frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial \zeta_i} \right)_0 E_z^0 \right] \zeta_i^0 \left\{ \cos[(\omega + \Omega_i)t] + \cos[(\omega - \Omega_i)t] \right\} + \dots \quad (2.4)$$

Con expresiones similares para  $P_y$  y  $P_z$ . El primer término de la

expresión (2.4) describe la oscilación del momento dipolar inducido con la misma frecuencia  $\omega$  de la luz incidente que corresponde a la dispersión de Rayleigh o dispersión elástica. El segundo término describe las oscilaciones con frecuencia  $\omega \pm \Omega_i$ , que corresponden a las dispersiones inelásticas (Stokes ( $\leftrightarrow$ ) y anti-Stokes ( $\leftarrow$ )). En la ecuación (2.4) podemos observar que las dispersiones inelásticas están claramente relacionadas con el gradiente de la polarizabilidad.

En la teoría clásica del electromagnetismo, la energía emitida por unidad de tiempo y de ángulo sólido, por la radiación de un momento dipolar  $P$  que se encuentra vibrando con una frecuencia  $\omega$ , está dada por (Landau y Lifschitz, 1962):

$$\frac{d^2 W_s}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} | \hat{e}_s \cdot P |^2 \quad (2.5)$$

en donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del medio,  $c$  es la velocidad de luz y  $\hat{e}_s$  es el vector unitario de la polarización de la luz dispersada. Supongamos que la dimensión del dipolo radiante es mucho menor que la longitud de onda de la luz, entonces utilizando la ecuación (2.2) se obtiene:

$$\frac{d^2 W_s}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} | \hat{e}_s \cdot \alpha \cdot \hat{e}_i |^2 E_i^2 \quad (2.6)$$

en donde el campo eléctrico incidente está dado por  $E_i = E_i \hat{e}_i$ . Por lo tanto, la sección transversal de la dispersión en forma diferencial se obtiene dividiendo (2.6) entre la energía incidente por unidad de área y de tiempo ( $W_i = \epsilon_0 c E_i^2$ ):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \alpha \cdot \hat{e}_I|^2 \quad (2.7)$$

Considerando que la frecuencia vibracional de los fonones es pequeña comparada con la de la luz y usando la expresión (2.3), se encuentra que para las dispersiones Stokes la sección transversal diferencial debido a un solo fonón está dada por (Cardona, 1982):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot \hat{e}_I|^2 \langle \xi \xi^* \rangle, \quad (2.8)$$

en donde  $\langle \rangle$  representa un promedio termodinámico.

Hasta aquí, hemos discutido únicamente la dispersión debido a un solo dipolo. Para el caso de un sólido, la dispersión total debido a  $N$  dipolos es una superposición de las radiaciones dispersadas por cada uno de los dipolos. La diferencia de fase  $\phi_l$ , entre las radiaciones debido al dipolo en el origen y al dipolo que se encuentra en el sitio  $r_l$ , está dada por (Kittel, 1976):

$$\phi_l = (\mathbf{k}_I - \mathbf{k}_S) \cdot \mathbf{r}_l \quad (2.9)$$

Por lo tanto, la sección transversal diferencial debido a  $N$  dipolos es proporcional a:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \propto \sum_{l,m} e^{i(\phi_l - \phi_m)} \left[ \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha_l}{\partial \xi_l} \cdot \hat{e}_I \right] \langle \xi_l \xi_m^* \rangle \left[ \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha_m}{\partial \xi_m} \cdot \hat{e}_I \right]^* \quad \dots (2.10)$$

en donde  $\alpha_l$  es la polarizabilidad asociada al átomo en el sitio  $l$  con coordenadas  $r_l$ .

En la representación de las funciones de Green (Apéndice B), sabemos que la función de correlación,  $\langle \zeta_l \zeta_m^* \rangle$ , está relacionada con la parte imaginaria de la función de Green (Elliott, Krumhansl y Leath, 1974). Por lo tanto, la sección transversal diferencial por unidad de ángulo sólido y por unidad de frecuencia está dada por:

$$-\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto -\omega n(\omega) \text{Im} \sum_{l,m} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} [\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \nabla_{\mathbf{r}_l} \hat{\mathbf{e}}_l] \cdot \mathbf{G}(l,m) \cdot [\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \nabla_{\mathbf{r}_m} \hat{\mathbf{e}}_m]^* ,$$

.....(2.11)

en donde  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  es el vector de dispersión,  $n(\omega)$  el factor estadístico para fonones y  $\mathbf{G}$  es la función de Green desplazamiento-desplazamiento; es decir,  $\mathbf{G}(l,m) \equiv \langle\langle u_l; u_m^\dagger \rangle\rangle$ , siendo  $u_l$  el desplazamiento del átomo  $l$  con respecto a su posición de equilibrio (Apéndice B).

Se puede definir un tensor de la dispersión Raman ( $\mathbf{S}$ ) tal que su relación con la intensidad de la dispersión ( $\mathbf{I}$ ), i.e. la sección transversal diferencial, sea de la forma:

$$\mathbf{I} = \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i .$$

(2.12)

De la relación (2.12) se tiene que

$$I_{HH} \propto S_{ii} \text{ y } I_{HV} \propto S_{ij} , \text{ para } (i \neq j),$$

(2.13)

en donde el subíndice HH indica el paralelismo entre los vectores de polarización de la luz incidente y la dispersada, y el subíndice HV indica que los vectores de polarización son mutuamente perpendiculares.

A fin de derivar resultados explícitos, discutiremos un modelo de polarizabilidad de enlaces, que fue introducido originalmente por Bell y Hibbins-Butler (1976), para los amorfos  $AX_2$ . Se ha utilizado este modelo para cálculos del tipo cúmulo de la sección transversal de la dispersión Raman (Bell y Hibbins-Butler, 1976; Laughlin y Joannopoulos, 1977), y los resultados obtenidos son comparables con los datos experimentales. En este modelo el tensor de la polarizabilidad local  $\alpha$  puede escribirse como:

$$\alpha_{ij} = \sum_{\mu} [\alpha^{\mu} \delta_{ij} + \beta^{\mu} (n_i^{\mu} n_j^{\mu} - \frac{1}{3} \delta_{ij})] \quad (2.14)$$

en donde  $n^{\mu}$  es un vector unitario a lo largo del enlace  $\mu$  que llega al sitio,  $\alpha^{\mu}$  es la polarizabilidad isotrópica, y  $\beta^{\mu}$  la magnitud de la parte anisotrópica.

Con base en este modelo, el tensor Raman  $S$  se pueden dividir en dos partes: La parte polarizada ( $S^p$ ) que se debe exclusivamente al primer término isotrópico de la expresión (2.14) y la parte depolarizada ( $S^{dp}$ ) que se debe al segundo término de la expresión (2.14). Mediante un promedio sobre todas las orientaciones posibles del ángulo entre dos enlaces, se puede demostrar (Martin y Galeener, 1981) que la parte depolarizada del tensor Raman tiene la siguiente relación:

$$S_{ii}^{dp} = \frac{4}{3} S_{ij}^{dp} \quad \text{para } i \neq j. \quad (2.15)$$

Usando las relaciones (2.13) y (2.15), se encuentra que:

$$I_{HH} \propto S_{ii} \equiv S_{ii}^p + S_{ii}^{dp} = S_{ii}^p + \frac{4}{3} S_{ij}^{dp}, \quad \text{para } i \neq j, \quad (2.16a)$$

y



$$I_{HV} \propto S_{ij} \equiv S_{ij}^p + S_{ij}^{dp} = S_{ij}^{dp} \quad (2.16b)$$

puesto que  $S_{ij}^p = 0$ . De las ecuaciones (2.16) se notan que las intensidades Raman experimentales  $I_{HH}$  y  $I_{HV}$  deben combinarse para relacionarse con la parte polarizada del tensor Raman. Por lo tanto, la parte polarizada de la intensidad Raman  $I_p$  ( $I_p \propto S^p = S_{ii}^p$ ) está dada por:

$$I_p = I_{HH} - \frac{4}{3} I_{HV} \quad (2.17)$$

En una primera aproximación, se calcula sólo la parte polarizada del tensor Raman; es decir, se supone que  $\beta^\mu$  es mucho menor que  $\alpha^\mu$ . Esta aproximación nos permite escribir la polarizabilidad local  $\alpha(l)$  de un sitio  $l$  como una suma de las polarizabilidades de cada uno de los enlaces que llegan al sitio. Si, además, se supone que la polarizabilidad de los enlaces  $\alpha^\mu$  es una función lineal del estiramiento  $\sigma^\mu$  del enlace  $\mu$ , entonces, de la ecuación (2.14) se tiene que la polarizabilidad local  $\alpha(l)$  del sitio  $l$  está dada por:

$$\alpha_{ii}(l) \propto \sum_{\mu} \sigma^\mu(l) \quad \text{y} \quad \alpha_{ij}(l) = 0 \quad \text{para } i \neq j.$$

Si el sitio  $l$  es un sitio simétrico, entonces  $\frac{\partial \alpha(l)}{\partial \xi_l} = 0$ , puesto que los estiramientos  $\sigma^\mu(l)$  debidos al movimiento  $\xi_l$  del átomo  $l$  se anulan entre sí. Consecuentemente, la actividad Raman local de los sitios totalmente simétricos es nula. Este hecho lo utilizaremos en la sección II.3. para renormalizar todos los sitios simétricos en un sistema real, ya que no son activos Raman.

## II.2. Densidad de Estados Fonónicos

Las energías de las vibraciones de una red u ondas elásticas

en un sólido están cuantizadas (ver e.g., Haken, 1976). Estos cuantos de energía reciben el nombre de fonones y constituyen un típico ejemplo de las excitaciones elementales en sólidos cristalinos (Apéndice A). La primera evidencia experimental de la existencia de los fonones, fué la observación de la contribución de la red a la capacidad calorífica de los sólidos. Se observa que la capacidad calorífica tiende siempre a cero cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, contrario a lo que predice la teoría clásica (Kittel, 1976).

El hamiltoniano que describe las vibraciones armónicas de la red se puede escribir, en la representación de sitios, en la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{l,\alpha} \frac{p_{\alpha}^2(l)}{2M_{\alpha}(l)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha',l,l'} \Phi_{\alpha,\alpha'}(l,l') u_{\alpha}(l) u_{\alpha'}(l'), \quad (2.18)$$

en donde  $u_{\alpha}(l)$  es el desplazamiento del átomo con masa  $M_{\alpha}(l)$ ,  $p_{\alpha}(l)$  la variable canónicamente conjugada de  $u_{\alpha}(l)$ , y el índice  $l$  especifica la celda unitaria en  $R(l)$  y  $\alpha$  es una de las  $3\nu$  coordenadas Cartesianas de los  $\nu$  átomos en la celda. En una red perfecta  $M_{\alpha}(l)$  es independiente de  $l$  y depende únicamente del tipo de átomos que constituyen la red, mientras que las constantes  $\Phi$  son funciones sólo de  $\{R(l)-R(l')\}$ .

Para el caso en que el hamiltoniano del sistema está dado por (2.18), las ecuaciones de movimiento de Heisenberg son

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{\alpha}(l,t) = [u_{\alpha}(l,t), \mathcal{H}] = p_{\alpha}(l,t)/M_{\alpha}(l), \quad (2.19a)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p_{\alpha}(l,t) = [p_{\alpha}(l,t), \mathcal{H}] = - \sum_{l',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l,l') u_{\alpha'}(l',t). \quad (2.19b)$$

Si se sustituye (2.19a) en (2.19b), se encuentra que:

$$M_{\alpha} (l) \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{\alpha} (l, t) = - \sum_{l', \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} (l, l') u_{\alpha'} (l', t). \quad (2.20)$$

Si uno hace la transformada de Fourier de la ecuación (2.20), se obtiene una ecuación secular de la forma:

$$\sum_{l', \alpha'} [M_{\alpha} (l) \delta_{\alpha\alpha'} \delta(l, l') \omega^2 - \Phi_{\alpha\alpha'} (l, l')] u_{\alpha'} (l') = 0. \quad (2.21)$$

La ecuación de movimiento correspondiente al (2.21) para la función de Green está dada por (Apéndice B):

$$\sum_{l', \alpha'} [M_{\alpha} (l) \delta_{\alpha\alpha'} \delta(l, l') \omega^2 - \Phi_{\alpha\alpha'} (l, l')] G_{\alpha'\alpha''} (l', l'') = \delta_{\alpha\alpha''} \delta(l, l''). \quad \dots (2.22)$$

Existen diversos modelos (Torres y Stoneham, 1985) para describir las interacciones interatómicas en sólidos, los cuales reproducen razonablemente bien las curvas de dispersión de los fonones que se obtienen experimentalmente. La principal diferencia entre estos modelos se ubica en el contenido físico y el número de parámetros involucrados. Entre esos modelos, el modelo de Born (1914) destaca por su simplicidad y por su poder predictivo. El modelo de Born asigna a cada par de átomos  $i$  y  $j$  un potencial de interacción central

$$\frac{1}{2} \alpha |(\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}|^2 \quad (2.23)$$

y un potencial interatómico no-central

$$\frac{1}{2} \beta |(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times (\mathbf{u}(i) - \mathbf{u}(j))) \times \hat{\mathbf{r}}_{ij}|^2. \quad (2.24)$$

en donde,  $u(i) = r(i) - R(i)$  es el desplazamiento del átomo  $i$  a partir de su posición de equilibrio,  $\alpha$  y  $\beta$  son las constantes de fuerza de Born central y no-central, respectivamente, y  $\hat{r}_{ij}$  es el vector unitario que apunta a lo largo del enlace. A partir de los potenciales (2.23) y (2.24), se tiene que la energía potencial vibracional  $U$  de Born tiene la forma:

$$U = \frac{1}{4} \sum_{i,j} (\alpha - \beta) |u(i) - u(j) \cdot \hat{r}_{ij}|^2 + \frac{1}{4} \sum_{i,j} \beta |u(i) - u(j)|^2. \quad (2.25)$$

El hamiltoniano de Born no reproduce los modos acústicos transversales en forma satisfactoria, ya que existe una fuerza ficticia ante rotaciones de longitud de onda muy larga, pero este hecho no es importante para el presente estudio en el que los modos longitudinales son los importantes.

Para el caso unidimensional, considerando únicamente las fuerzas centrales e interacciones a primeros vecinos, las constantes  $\Phi$  del hamiltoniano (2.18) se reducen a:

$$[\Phi_{ij}] = \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial u_j \partial u_i} \right] = \begin{bmatrix} 2\alpha & -\alpha & 0 & \dots \\ -\alpha & 2\alpha & -\alpha & \dots \\ 0 & -\alpha & 2\alpha & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \quad (2.26)$$

Esto se debe a que por un lado se sabe que la fuerza ejercida al átomo  $i$  es

$$F_i = \alpha (u_{i+1} - u_i) - \alpha (u_i - u_{i-1}) = \alpha u_{i+1} - 2\alpha u_i + \alpha u_{i-1} \quad (2.27)$$

y por otro lado, como

$$U = \sum_{i,j} \Phi_{ij} u_i u_j \quad (2.28)$$

siendo  $j$  los primero vecinos de  $i$ , entonces

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial u_i} = - \sum_{i,i+1} \bar{x}_{i,i+1} u_{i+1} - \sum_{i,i} \bar{x}_{i,i} u_i - \sum_{i,i-1} \bar{x}_{i,i-1} u_{i-1}. \quad (2.29)$$

Iguando las fuerzas (2.27) y (2.29) se obtiene la expresión (2.26).

Obsérvese que la forma de la energía potencial  $U$  es muy parecida a la del hamiltoniano de enlace fuerte (1.9) que se discutió en el primer capítulo, excepto que en este caso los elementos diagonales no son independientes de los elementos no-diagonales. Tenemos así que, la ecuación (2.22) puede resolverse de la misma forma en que se resolvió, en el capítulo uno, el hamiltoniano de enlace fuerte, substituyendo, en (1.9),  $E$  por  $M\omega^2$ . Resolviendo la ecuación de movimiento (2.22) se obtiene que la densidad local de estados fonónicos  $\rho(\omega)$  para una cadena lineal está dada por:

$$\rho(\omega) = - \frac{2M\omega}{\pi} \text{Im } G_{00}(\omega) = \begin{cases} \frac{2M\omega}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\alpha^2 - (M\omega^2 - 2\alpha)^2}} & \text{si } |M\omega^2 - 2\alpha| \leq 2\alpha \\ 0. & \text{si } |M\omega^2 - 2\alpha| > 2\alpha \end{cases} \quad (2.30)$$

En general, los espectros de la dispersión inelástica de neutrones constituyen una buena medida de la densidad de estados fonónicos (DDEF). En cambio, los espectros Raman e infrarrojo proporcionan una amplia información sobre la naturaleza de los estados, pero no proporcionan una medida muy directa de la DDEF. Esto último se debe a que los coeficientes de acoplamiento o elementos de matriz que relacionan esos espectros con la DDEF no son fáciles de obtener (Shuker y Gammon, 1971).

Para el caso de la dispersión Raman, los estudios realizados

en estructuras amorfas muestran, (Martin y Galeener, 1981) que los espectros polarizados (HH) están fuertemente afectados por las correlaciones del movimiento de los átomos. Consecuentemente, en un análisis de estos espectros se tienen que tomar en cuenta correlaciones del movimiento de toda la red. Por otro lado, los espectros depolarizados (HV) son similares a la densidad de estados, salvo por un factor que varía lentamente con la frecuencia.

De lo anterior, podemos decir que los espectros polarizados de Raman nos proporcionan información sobre la coherencia de un modo vibracional dado. Debido a que la coherencia está fuertemente afectada por la simetría traslacional del sistema, un análisis detallado sobre los espectros polarizados de Raman constituye un medio ideal para estudiar los efectos de la quasiperiodicidad en las propiedades físicas de los sólidos.

### II.3. Respuesta Raman en las Superredes de Fibonacci

*"You see things; and you say, 'Why?' But I dream things that never were; and I say 'Why not?'"*

palabras de George Bernard Shaw que reflejan el espíritu creativo que ha caracterizado a algunos científicos desde hace más de una década. A partir de este tipo de ideas, se ha logrado la construcción artificial de superredes semiconductores que, en principio, podrían existir pero que no se dan en forma natural. La primera superred de estado sólido fué propuesta, en 1970, por Leo Esaki y Ray Tsu del Thomas J. Watson Research Center (IBM Corporation), y fué crecida unos años después por Esaki, Tsu y sus colaboradores. Las superredes composicionales son cristales constituidos por dos materiales, con diferentes características electrónicas, intercalados entre sí en forma de capas delgadas (~50Å) como se muestran en la figura II-2, y son producidas,

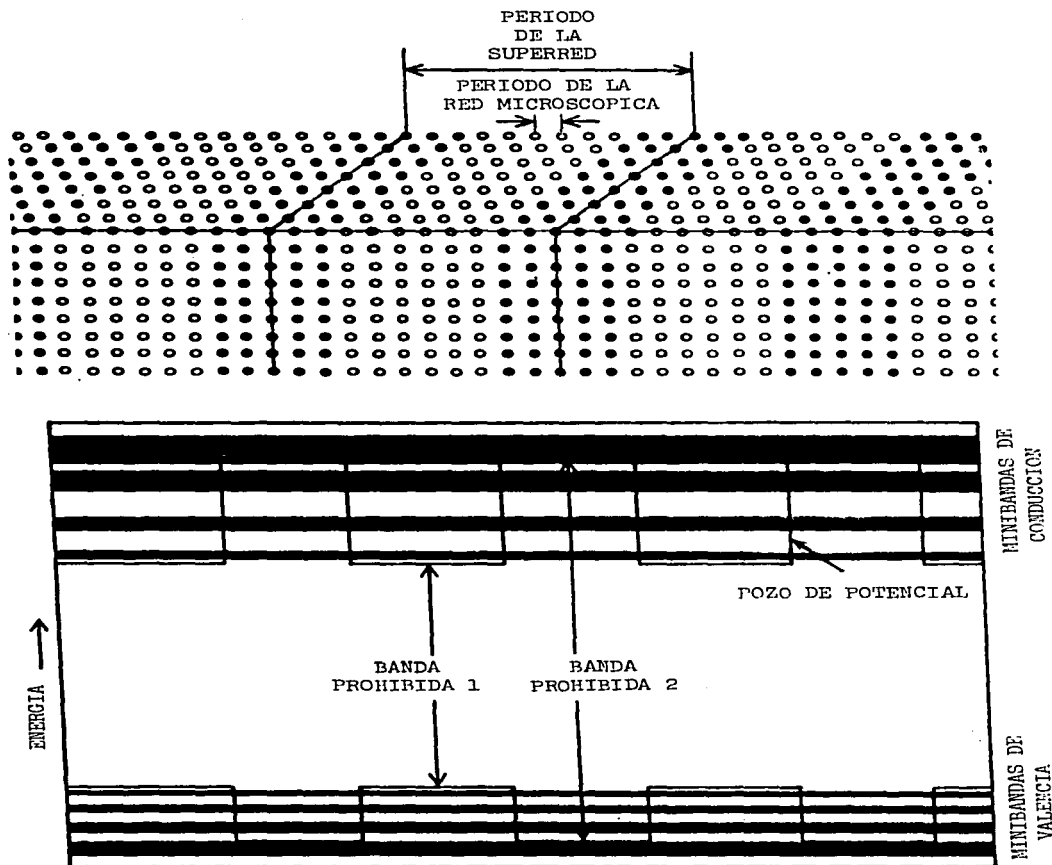


Figura II-2. Propiedades de una superred composicional, que resultan de la alternación periódica de dos semiconductores con diferentes valores en la brecha energética. Esta diferencia crea pozos de potencial (esquema inferior), los cuales dividen a las bandas de valencia y de conducción en minibandas.

generalmente, por la técnica de epitaxia de haz molecular (molecular-beam epitaxy). Estas superredes nos proporcionan un medio para estudiar, detalladamente, los efectos de la simetría traslacional sobre las propiedades físicas.

Una de las propiedades peculiares de las superredes, es la formación de minibandas electrónicas que son bandas extremadamente angostas (ver figura II-2). Esta formación se debe a los dobleces que sufre la zona de Brillouin que, a su vez, se deben a la periodicidad adicional de la superred. Una consecuencia inmediata de la existencia de estas minibandas, es la llamada oscilación de Bloch (Döhler, 1983) de los electrones que se encuentran en ellas, cuando se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande en la dirección de la superred.

En un semiconductor convencional, los electrones que se encuentran en la banda de conducción son acelerados hacia el borde superior de la banda, debido a un voltaje aplicado al sistema. Mucho antes de que llegen al borde, los electrones pierden energía emitiendo fonones. Sin embargo, en una superred la situación es diferente. Las minibandas son angostas, y por lo tanto, la probabilidad de que un electrón alcance el borde superior de la banda de conducción inclinada por la diferencia de potencial, es alta. En el borde superior, los electrones son reflejados, debido esencialmente, a que no pueden pasar a la siguiente minibanda permitida, atravesando la minibrecha. Después de tal reflexión (el fenómeno cuántico se conoce como la reflexión de Bragg), los electrones regresan hacia el borde inferior de la minibanda, siendo reflejados nuevamente. De esta manera, los electrones se quedan oscilando, antes de emitir un fonón; esta oscilación se conoce como la oscilación de Bloch.

Debido a la oscilación de Bloch, la distancia promedio



recorrida por un electrón, disminuye al incrementar la pendiente de la banda, que a su vez se origina por el voltaje aplicado. Por lo tanto, las superredes exhiben una resistencia negativa y al mismo tiempo emiten microondas, con longitudes de onda menores que un milímetro. Hasta hoy en día, no existen otros generadores tan eficientes como estas superredes, capaces de producir radiaciones en este intervalo de longitud de onda.

La primera superred quasiperiódica fué construida por Roberto Merlin y sus colaboradores (1985) siguiendo la secuencia de Fibonacci y utilizando los semiconductores GaAs y AlAs, ya que las interfaces que se forman entre estos semiconductores son casi perfectas (ver e.g., R.T. Tung, L.R. Dawson y R.L. Gunshor, 1988). La estructura de esta superred (Fig. II-3a) consiste en bloques alternados que contienen N y N' planos atómicos del tipo (001) de GaAs y M planos del mismo tipo de AlAs. La secuencia de Fibonacci se sigue entre los bloques  $A=M+N$  y  $B=M+N'$ .

Las propiedades físicas de esta superred pueden ser examinadas experimentalmente (Todd *et al.*, 1986). Por ejemplo, la dispersión Raman constituye un medio ideal para estudiar las vibraciones, puesto que las actividades Raman de un modo normal dado están gobernadas por las reglas de selección (2.1). Sabemos que en los sólidos amorfos el espectro Raman es un continuo (J.E. Smith, Jr., *et al.*, 1971), debido a que el vector  $k$  no es un buen número cuántico en estos sistemas y consecuentemente la regla de conservación de momento no existe.

Los espectros Raman tomados de la superred de Fibonacci, muestran picos discretos en ciertas frecuencias en la región acústica ( $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ), que forman una progresión de múltiplos de la "razón dorada" (Bajema y Merlin, 1987). Además, cada pico se parte en dos, un hecho que fue explicado por K. Bajema y R. Merlin

(1987) en términos de un doblez inconmensurado de una zona de Brillouin ficticia, y de la conservación del momento  $q$  de la luz. No es claro por qué se tiene que invocar el doblez de zona, como en el caso de superredes periódicas, para explicar el fenómeno en este sistema en el que, en principio, el espacio recíproco no está bien definido. A continuación, discutiremos una teoría (Wang y Barrio, 1988), la cual nos permite calcular la respuesta Raman sin suponer ninguna pseudoperiodicidad en la dirección de la superred.

Esta teoría se basa en el modelo de polarizabilidad de enlaces. En la sección II.1. hemos demostrado que en la aproximación de considerar sólo la parte isotrópica (escalar) de las fluctuaciones de la polarizabilidad y dentro de la respuesta lineal, la actividad Raman local de los sitios totalmente simétricos es nula. Es decir, para casos similares a las superredes de GaAs-AlAs sólo los átomos que se encuentran en los planos de interface son activos Raman, ya que ellos son los únicos que se encuentran en sitios asimétricos (ver figura II-3a). Este hecho nos permite renormalizar las coordenadas de todos los sitios simétricos intermedios quedándose sólo con las correlaciones efectivas entre sitios asimétricos. Esto simplifica enormemente el problema, como se notará a continuación.

El primer paso del cálculo consiste en mapear el cristal tridimensional en una cadena lineal unidimensional (ver Apéndice C), por medio de definir un vector  $k$  bidimensional que se sitúa a lo largo en los planos del tipo (001) que forman las interfaces. Este mapeo se muestra como el paso (a)  $\rightarrow$  (b) en la figura II-3.

El siguiente paso del cálculo es eliminar las coordenadas de los sitios intermedios de la cadena, usando la técnica de renormalización en el espacio real, debido a que solamente los planos As en las interfaces entre los dos materiales son

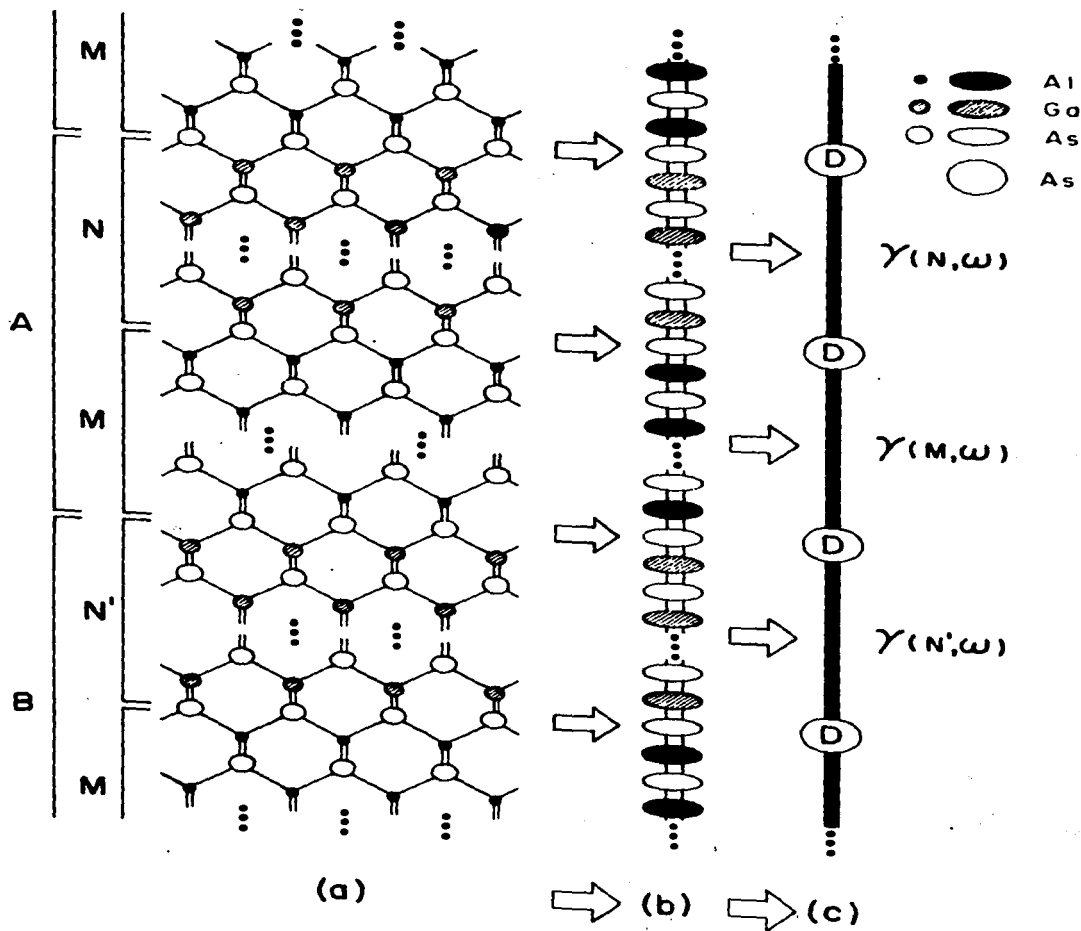


Figura II-3. Representación esquemática de los dos procesos de renormalización empleados en el modelo. Los átomos reales se representan por círculos, y los planos renormalizados por elipses aplanadas. La cadena final está formada por sitios de As con auto-energías efectivas D y constantes de fuerza efectivas  $\gamma$ .

asimétricos y por lo tanto, son los únicos activos Raman. Después de esta renormalización, se tiene una cadena muy simple con constantes de fuerza efectivas  $\gamma(N, \omega)$  y energías de sitio  $D(i, \omega)$ , las cuales contienen toda la información de los planos intermedios y son funciones de la frecuencia como consecuencia de la renormalización. Esto se describe en la figura II-3 como el paso (b)  $\rightarrow$  (c).

Una vez terminados estos pasos de renormalización, la expresión (2.11) puede reescribirse para la cadena lineal como

$$- C \omega n(\omega) \text{Im} \sum_{i,j} e^{iq(r(i)-r(j))} G_{\mathbf{k}=0}(i,j) (-1)^{i-j} \quad (2.31)$$

en donde  $i$  y  $j$  son etiquetas para numerar los planos selectos de AS y la distancia entre ellos es  $r(i)-r(j)$ . La función de Green  $G_{\mathbf{k}}$  es la transformada de Fourier de  $G$  con respecto al vector bidimensional  $\mathbf{k}$  (ver Apéndice C). El factor  $(-1)^{i-j}$  proviene de que interfaces adyacentes están invertidas con respecto al orden de los átomos vecinos, lo cual se puede notar claramente en la figura II-3a. En la expresión (2.23) el valor absoluto del cambio de polarizabilidad local debido a vibraciones  $[\nabla_{\mathbf{e}_i}]$  se ha absorbido en la constante de proporcionalidad  $C$ , ya que en la aproximación lineal este valor es constante.

Nótese que para evaluar la expresión (2.31) se tiene que realizar la doble sumatoria y en general esto es bastante laborioso. Para esto hemos desarrollado un método que puede vencer esta dificultad con muy poco empeño computacional permitiendo una evaluación exacta de la expresión (2.31). Si uno define

$$g(i,j) = G_{\mathbf{k}=0}(i,j) e^{iq(r(i)-r(j))}, \quad (2.32)$$

las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green pueden escribirse convenientemente como

$$\begin{aligned}
 iM\omega^2 - D(1, \omega) g(1, 1) &= 1 + \gamma(N, \omega) g(2, 1) b_N^* \\
 M\omega^2 - D(2, \omega) g(2, 1) b_N^* &= \gamma(N, \omega) g(1, 1) + \gamma(M, \omega) g(3, 1) b_M^* b_N^* \\
 &\vdots \\
 M\omega^2 - D(1, \omega) g(1, 1) b_N &= \gamma(N, \omega) g(2, 2) \\
 M\omega^2 - D(2, \omega) g(2, 2) &= 1 + \gamma(N, \omega) g(1, 2) b_N + \gamma(M, \omega) g(3, 2) b_M^* \quad (2.33) \\
 &\vdots \\
 M\omega^2 - D(1, \omega) S(1) &= 1 - \gamma(N, \omega) S(2) b_N^* \\
 M\omega^2 - D(2, \omega) S(2) &= 1 - \gamma(N, \omega) S(1) b_N - \gamma(M, \omega) S(3) b_M^* \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

en donde M es la masa del As. El factor  $b_N = \exp(iq d_N)$  toma en cuenta el cambio de fase incluido en g y el espesor  $d_N$  de un bloque con N planos puede tomar solamente tres valores, dependiendo de la naturaleza del bloque (N, M, N'). La suma parcial  $S(i) = \sum_j (-1)^{i-j} g(i, j)$  puede obtenerse sumando todas las ecuaciones con el mismo índice i en  $g(i, j)$ .

Nótese que las últimas ecuaciones en (2.32) parecen ser "ecuaciones de movimiento" para  $S(i)$ , las cuales sólo difieren de las ecuaciones para  $g(i, j)$  por un signo. Por lo tanto, este sistema de ecuaciones puede resolverse por el método de la matriz de transferencia que habíamos utilizado en el capítulo I para el problema de electrones. La respuesta final está dada por

$$R(\omega) = -C \omega n(\omega) \text{Im} \sum_i S(i). \quad (2.34)$$

Ahora la calcularemos para un caso particular y usaremos el hamiltoniano de Born que habíamos discutido en la sección II.2..

con constantes de fuerza central interatómica  $\alpha = 3.83 \times 10^4$  dyn/cm, para GaAs, y  $\alpha' = 4.00 \times 10^4$  dyn/cm, para AlAs. Las constantes de fuerza no-central correspondientes son  $\beta = 2.39 \times 10^4$  dyn/cm y  $\beta' = 2.66 \times 10^4$  dyn/cm. Estos valores fueron extraídos de un modelo (Dulling y Waugh, 1965) que reproduce razonablemente bien la parte acústica de la densidad de estados fonónicos (DDEF). En la muestra particular del experimento de Bajema y Merlin (1987),  $N=30$ ,  $M=12$ ,  $N'=14$ , y el número total de bloques A-B es 377 que corresponde a la generación 13 en la secuencia de Fibonacci.

La figura II-4(a) muestra la DDEF en  $k=0$  para los planos interfaciales, obtenida con

$$\rho(\omega) = - \frac{2M\omega}{\pi} \text{Im Tr} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}=0}(i, i). \quad (2.35)$$

Se puede notar que las bandas acústicas ( $0 \leq \omega \leq 165$   $\text{cm}^{-1}$ ) son enteramente diferentes de las bandas ópticas de GaAs ( $165 \leq \omega \leq 235$   $\text{cm}^{-1}$ ) y de las modos ópticos de AlAs ( $280 \leq \omega \leq 330$   $\text{cm}^{-1}$ ). Estos últimos modos deberían estar alrededor de  $400$   $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, ellos no pueden ser ajustados simultáneamente con la parte baja del espectro sin considerar interacciones de segundos vecinos y transferencia dinámica de carga (Kunc y Martin, 1983). Tampoco fueron consideradas las fuerzas coulombianas de largo alcance que son responsables del desdoblamiento de los modos ópticos longitudinales y los ópticos transversales. Sin embargo, puesto que el experimento sólo muestra la región acústica, es apropiado utilizar el hamiltoniano de Born, debido a su simplicidad, a fin de reproducir los datos experimentales.

En la figura II-4(b) se muestra el resultado obtenido de la ecuación (2.31) sin el factor estadístico, y con  $q=4\pi n/\lambda_L$  que es apropiado para experimentos de retro-dispersión, donde el índice de refracción  $n=4.5$  que fué tomado del artículo de Colvard et al.

(UNIDADES ARBITRARIAS)

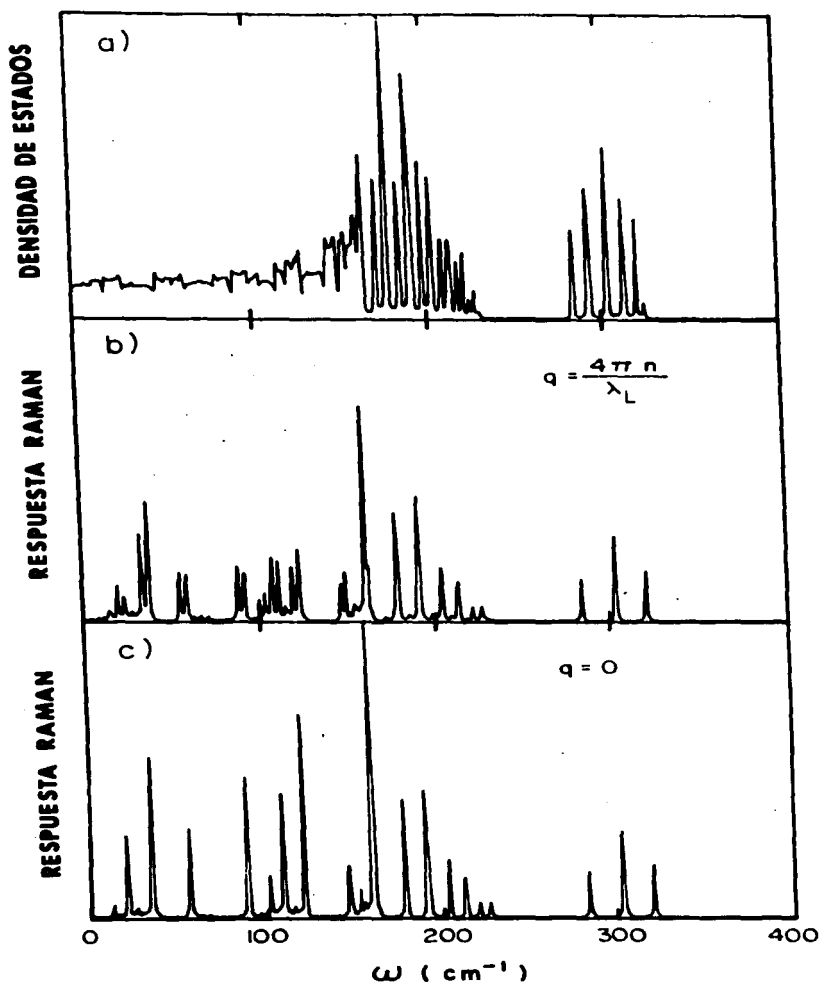


Figura II-4. a) Densidad de estados vibracionales en  $k=0$  para todos los sitios que se encuentran en las interfaces. Espectros Raman Polarizados, calculados a partir del modelo propuesto, para b) retro-dispersión y c)  $q=0$ .

(1985), y la longitud de onda del laser  $\lambda_L=5145\text{\AA}$  se tomó del experimento (Bajema y Merlin, 1987). Se puede notar que el espectro Raman no contiene todos los modos, siendo similar al esquema de un doblez inconmensurado de "zona de Brillouin", como si existieran reglas de selección. Además, el desdoblamiento de los modos acústicos es notable, semejante al comportamiento encontrado en las superredes periódicas (Colvard *et al.* 1985).

Para ver las frecuencias exactas de los modos activos Raman, se calcula el espectro para  $q=0$ , lo cual se muestra en la figura II-4(c). Se pueden notar que los picos intensos en la región acústica se encuentran en las frecuencias  $\omega_1=13.4$ ,  $\omega_2=21.7$ ,  $\omega_3=35.0$ , y  $\omega_4=56.7\text{ cm}^{-1}$  siguiendo la "razón dorada" que habíamos discutido en capítulo I. Observemos que existe una pequeña desviación de este comportamiento en  $\omega_3/\omega_4$ , donde  $\omega_3=88.8\text{ cm}^{-1}$ , lo cual concuerda muy bien con los resultados experimentales (Bajema y Merlin, 1987). Nótese también que los desdoblamientos no son exactamente simétricos alrededor de cada frecuencia, contrario al efecto esperado de dobleces de zona, y por otro lado, los modos ópticos tienen un comportamiento enteramente diferente a los acústicos.

Una comparación precisa con los datos experimentales se muestra en la figura II-5. Los parámetros teóricos usados son los mismos que las de la figura II-4(b), excepto que se ha incluido el factor térmico  $n+1$  para la población de fonones, a la temperatura ambiente. Además se ha añadido una distribución Lorentziana centrada en cero con ancho medio de  $15\text{ cm}^{-1}$ , y una pequeña parte imaginaria ( $0.5\text{ cm}^{-1}$ ) a la frecuencia. Todo esto se hizo sólomente para simular artificialmente las condiciones experimentales. Los únicos parámetros de la teoría son las constantes de fuerza y el índice de refracción del medio. Los cuales se han extraído de otras fuentes independientes al espectro



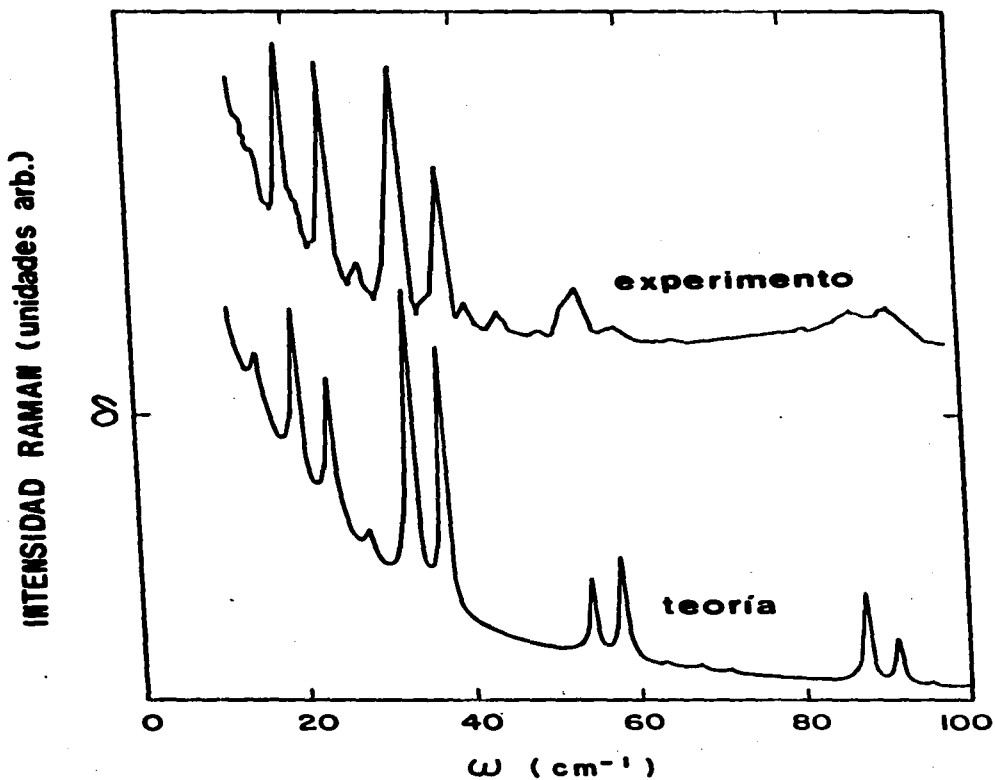


Figura II-5. Comparación entre los resultados teóricos y los experimentales. La escala vertical para estos últimos se ha desplazado por 5.

Raman.

A pesar de la notable concordancia entre la teoría y el experimento, existen algunas pequeñas diferencias entre los dos espectros. Las intensidades relativas de los picos no están tan bien reproducidas ya que no se incluyeron los cambios del tensor de polarizabilidad debidos a los movimientos angulares de los enlaces (Alben *et al.*, 1975). En el experimento se notan unos modos activos Raman que se encuentran alrededor de  $40 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales no son predichos por la teoría. Esto se puede explicar (Barrio y Wang, 1989a) por el hecho de que el espectro Raman experimental reportado, no es exactamente la parte polarizada (Ecuación 2.17) que hemos calculado, sino que es la configuración HH únicamente, y por lo tanto algunos de los modos transversales deben estar presentes en los datos experimentales (Colvard *et al.*, 1985). Se puede notar también que la separación entre los dobletes no es suficientemente grande en el espectro teórico. Esto se debe a que el valor del índice de refracción  $n$  fue tomado cuando  $\lambda_L = 4579 \text{ \AA}$  (Colvard *et al.*, 1985), la cual es menor que la usada en este experimento (Bajema y Merlin, 1987). Por lo tanto, no resultaría sorprendente que con un valor mayor para  $n$  ( $\sim 5.5$ ) se reprodujese mejor el espectro.

En resumen, hemos discutido una teoría bastante simple y la hemos aplicado a superredes de Fibonacci. Esta teoría tiene la virtud, además de su simplicidad, de proporcionar una relación directa entre las propiedades microscópicas de vibración, en todas las frecuencias, y los efectos coherentes medibles en muestras macroscópicas. En esta teoría, se han utilizado las técnicas de mapeo (3D  $\rightarrow$  1D) y de renormalización. Además se ha introducido el concepto de sumas parciales para simplificar aún más el cálculo, ya que se reduce el tiempo de CPU de 2000 a 3 minutos (en Burroughs 7800) para el sistema que hemos analizado. Debido a la

eficiencia del cálculo, esta teoría es perfectamente accesible para aplicarse a otros sistemas finitos, tales como superredes periódicas reales (Barrio y Wang, 1989b). El modelo puede extenderse, si se necesita, a hamiltonianos más realistas, para que pueda describir los fonones con mayor exactitud en todo el espacio recíproco y en todas las frecuencias. Electrones y otras excitaciones elementales en sólidos pueden modelarse también por la presente teoría.

### CAPITULO III

## CORRELACION ESPACIAL E INESTABILIDADES DE PEIERLS

#### III.1. Inestabilidades Electrónicas en Sistemas de Baja Dimension

En la mayoría de los sólidos, las propiedades eléctricas, tales como la ley de Ohm, el efecto Hall, etc., pueden describirse por medio de modelos que involucran únicamente procesos de partículas independientes. Este hecho simplifica enormemente el problema de muchos cuerpos y en base a esta aproximación de partículas independientes, se han podido explicar la gran diferencia entre los metales, los semiconductores y los aislantes. Un ejemplo de las excepciones a esta aproximación se tiene en la teoría BCS (Bardeen, Cooper, y Schrieffer, 1957) para la superconductividad, en donde la corriente se transporta por un condensado de pares de Cooper. En estos materiales superconductores la interacción electrón-electrón (por medio de un fonón) es tan importante que la aproximación de electrones independientes ya no es válida.

Existen otros fenómenos cooperativos en sólidos que tampoco se pueden describir en la aproximación de partículas independientes. Un ejemplo de ellos es la onda de densidad de carga (CDW) en sólidos. R. E. Peierls fue el primero que propuso la idea de las inestabilidades electrónicas en redes metálicas unidimensionales. Predijo (Peierls, 1955) que en un conductor unidimensional, la energía total de los electrones siempre puede reducirse abriendo una brecha energética alrededor de la energía de Fermi. Esta abertura de la brecha requiere una simetría traslacional adicional del sistema que es precisamente la formación de la CDW. La formación de la CDW produce una distorsión periódica de la red cristalina, y en general las distorsiones aumentan la energía de la red. Por lo tanto, la

transición de Peierls ocurre sólo en el caso en que la energía electrónica se reduzca lo suficiente como para compensar el aumento en la energía debido a la deformación de la red, además de tener en cuenta el cambio en la entropía del sistema a temperaturas finitas.

La conjetura teórica de la formación de la CDW no fué comprobada sino hasta el descubrimiento de los sólidos constituidos por cadenas de átomos con alta anisotropía en su estructura electrónica. En estos materiales la conductividad medida a lo largo de las cadenas difiere típicamente de la medida perpendicularmente por tres ordenes de magnitud. Los primeros ejemplos de estos materiales conocidos como sólidos de baja dimensión que han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista estructural, incluyen al compuesto inorgánico KCP (Comes *et al.*, 1973) y a una gran familia de compuestos orgánicos, de los cuales el TTF-TCNQ (ver *e.g.*: Devreese, *et al.*, 1975) ha sido el más estudiado. En tales compuestos lineales la modulación periódica de la densidad de carga ocurre a lo largo de la dirección de las cadenas, y se puede describir como

$$\delta\rho(x) = \rho_0 \cos(2k_F x + \phi), \quad (3.1)$$

en donde  $\rho_0$  y  $\phi$  son, respectivamente, la amplitud y la fase de la CDW, y  $x$  es la posición a lo largo de la cadena. En general, el período espacial de la CDW ( $\lambda = \pi/k_F$ ) no es necesariamente un múltiplo simple de la constante de la red original, sino que depende del número de electrones en la banda semillena, ya que se trata de un conductor en su estado normal. En otras palabras, la CDW puede ser inconmensurada con respecto a la red cristalina. Esto lo discutiremos en la sección III.3..

Las propiedades estáticas de la CDW se han estudiado por

métodos de difracción de rayos-X, de electrones y de neutrones (ver e.g.: Devreese, et al., 1975), y recientemente también se ha investigado a través del microscopio de tunelaje (Slough, et al., 1986). En estos materiales anisotrópicos, el transporte eléctrico es generalmente no lineal, resultado que se deriva del movimiento de la CDW, cuando el campo eléctrico aplicado excede de un cierto valor umbral (Fleming, 1986).

En el caso de cadenas lineales, una demostración fenomenológica de la inestabilidad de Peierls para bandas semillenas puede obtenerse a partir del hamiltoniano de enlace fuerte (1.10). Teniendo en cuenta la existencia de dos tipos de energía de sitio ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) y de dos tipos de integral de traslape ( $\beta_1$  y  $\beta_2$ ), ya que en este caso el período de la CDW es el doble de la distancia interatómica. Las ecuaciones de movimiento homogéneas para la función de Green (1.12) pueden escribirse como:

$$(E - \alpha_2) G_{n-1,0} = \beta_2 G_{n,0} + \beta_1 G_{n-2,0} \quad (3.2)$$

$$(E - \alpha_1) G_{n,0} = \beta_1 G_{n+1,0} + \beta_2 G_{n-1,0} \quad (3.3)$$

$$(E - \alpha_2) G_{n+1,0} = \beta_2 G_{n+2,0} + \beta_1 G_{n,0} \quad (3.4)$$

Substituyendo las ecuaciones (3.2) y (3.4) en la ecuación (3.3), se encuentra que:

$$[(E - \alpha_1)(E - \alpha_2) - \beta_1^2 - \beta_2^2] G_{n,0} = \beta_1 \beta_2 G_{n+2,0} + \beta_1 \beta_2 G_{n-2,0} \quad (3.5)$$

Si se define la matriz de transferencia T de la siguiente forma:

$$G_{l+2,0} = T G_{l,0} \quad (3.6)$$

entonces la ecuación (3.5) puede reescribirse para T como:

$$[(E-\alpha_1)(E-\alpha_2) - \beta_1^2 - \beta_2^2] T = \beta_1\beta_2 T^2 + \beta_1\beta_2. \quad (3.7)$$

Por lo tanto, de la ecuación (3.7) se tiene que:

$$T = \frac{1}{2\beta_1\beta_2} \left\{ \beta_1^2 + \beta_2^2 - (E-\alpha_1)(E-\alpha_2) \pm \sqrt{[\beta_1^2 + \beta_2^2 - (E-\alpha_1)(E-\alpha_2)]^2 - 4\beta_1^2\beta_2^2} \right\}. \quad \text{.....(3.8)}$$

Para que la matriz de transferencia tenga parte imaginaria, o sea, que la densidad de estados ( $\rho = -\text{Im } G_{0,0}$ ) sea diferente de cero, se tiene que:

$$[\beta_1^2 + \beta_2^2 - (E-\alpha_1)(E-\alpha_2)]^2 - 4\beta_1^2\beta_2^2 < 0, \quad (3.9)$$

es decir,

$$(|\beta_1| - |\beta_2|)^2 < E^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)E + \alpha_1\alpha_2 < (|\beta_1| + |\beta_2|)^2. \quad (3.10)$$

Por lo tanto, reescribiendo las desigualdades (3.10) para la energía E, se encuentra que los intervalos de energía para las bandas permitidas son:

$$(A, B) \text{ y } (C, D), \quad (3.11)$$

los cuales pueden ilustrarse gráficamente de la siguiente manera:



en donde

$$A = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_1 + \alpha_2 - \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(|\beta_1| + |\beta_2|)^2} \right\}. \quad (3.12a)$$

$$B = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_1 + \alpha_2 - \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(|\beta_1| - |\beta_2|)^2} \right\}. \quad (3.12b)$$

$$C = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_1 + \alpha_2 + \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(|\beta_1| - |\beta_2|)^2} \right\}. \quad (3.12c)$$

$$D = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_1 + \alpha_2 + \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(|\beta_1| + |\beta_2|)^2} \right\}. \quad (3.12d)$$

Nótese que la brecha energética  $\Delta$  debido a la CDW es:

$$\Delta = C - B = \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(|\beta_1| - |\beta_2|)^2}. \quad (3.13)$$

Para calcular la densidad de estados local se tienen que utilizar las ecuaciones de movimiento inhomogéneas de la función de Green (1.11) que son:

$$(E - \alpha_2) G_{-1,0} = \beta_2 G_{0,0} + \beta_1 G_{-2,0} \quad (3.14)$$

$$(E - \alpha_1) G_{0,0} = 1 + \beta_1 G_{1,0} + \beta_2 G_{-1,0} \quad (3.15)$$

$$(E - \alpha_2) G_{1,0} = \beta_2 G_{2,0} + \beta_1 G_{0,0}. \quad (3.16)$$

Substituyendo las ecuaciones (3.14) y (3.16) en la ecuación (3.15), se encuentra que:

$$G_{0,0} = \frac{E - \alpha_2}{(E - \alpha_1)(E - \alpha_2) - \beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_1 \beta_2 (2T)}. \quad (3.17)$$

Por lo tanto, de la ecuación (3.7), se tiene que:



$$G_{0,0} = \frac{E - \alpha_2}{\sqrt{(\beta_1^2 + \beta_2^2 - (E - \alpha_1)(E - \alpha_2))^2 - 4\beta_1^2\beta_2^2}} = \frac{E - \alpha_2}{\sqrt{(E-A)(E-B)(E-C)(E-D)}} \quad (3.18)$$

en donde los valores de A, B, C y D están dados por las ecuaciones (3.12). Finalmente, la densidad de estados local  $\rho(E)$  está dada por (Apéndice B):

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{0,0}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{E - \alpha_2}{\sqrt{(E-A)(E-B)(E-C)(E-D)}} \quad (3.19)$$

Otro ejemplo de las inestabilidades electrónicas en sólidos de baja dimensión es la onda de densidad de espín (Overhauser, 1962). En este caso, a diferencia de las CDW, la modulación espacial se encuentra en el valor del espín y no existe variaciones de la densidad de carga. Un ejemplo típico de los materiales que presentan las ondas de densidad de espín (SDW) es el cromo (Fawcett, 1988), y sus estructuras magnéticas pueden estudiarse con detalle por difracción de neutrones. En similitud con las CDW, en las SDW también se abre una brecha energética en el nivel de Fermi y la conmensurabilidad de la onda con respecto a la red depende también del llenado de los electrones en la última banda. De esto discutiremos con detalle en la sección III.3..

### III.2. Modelo de Hubbard y la técnica de Campo Medio

Como habíamos visto en la sección anterior, la aproximación de electrones independientes no describe los fenómenos cooperativos, es decir, el hamiltoniano de enlace fuerte (1.9) ya no es suficiente para simular los procesos que se llevan a cabo en sistemas donde la correlación electrónica es importante. Una forma general de introducir las interacciones electrónicas en

sólidos es el Hamiltoniano de Hubbard (1963) que está dado por:

$$\mathcal{H} = \alpha \sum_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + \sum_i \sum_j \beta_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (3.20)$$

en donde  $c_{i,\sigma}^\dagger$  y  $c_{i,\sigma}$  son, respectivamente, los operadores de creación y aniquilación para un electrón de espín  $\sigma$  en el estado de Wannier del sitio  $i$ , y  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$  es el operador de número. Nótese que los dos primeros términos son idénticos al hamiltoniano de enlace fuerte (1.9) de una sola partícula y el tercer término representa la interacción entre dos partículas en el mismo sitio con espines contrarios. El hamiltoniano de Hubbard no especifica el tipo de interacciones que existen entre los electrones, tales interacciones se caracterizan por medio de un parámetro  $U$  que se determina fenomenológicamente. En principio,  $U$  es positivo representando una repulsión coulombiana intra-atómica.

En el hamiltoniano (3.20) se han despreciado las interacciones electrónicas inter-atómicas, ya que éstas son pequeñas comparadas con la interacción intra-atómica, según el artículo original de Hubbard (1963). Unos años más tarde, se demostró (Cabib y Kaplan, 1973) que el modelo de Hubbard es incompleto para describir fenómenos cooperativos en sólidos; especialmente cuando se trata de explicar las propiedades magnéticas del material NMP-TCNQ, en donde se encuentra que hay una diferencia notable entre la predicción teórica y los datos experimentales. Una de las formas de completar el hamiltoniano es introducir un término adicional que toma en cuenta la repulsión coulombiana entre electrones de sitios diferentes. En la aproximación de interacciones entre primeros vecinos solamente, este nuevo hamiltoniano puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \alpha \sum_{i,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + \beta \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) +$$

$$+ U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_i n_i n_{i+1} \quad \dots (3.21)$$

en donde  $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$  es la ocupación electrónica total del sitio  $i$ . A la expresión (3.21) se le conoce como el hamiltoniano de Hubbard extendido.

Primeramente discutiremos cualitativamente un caso límite del hamiltoniano (3.21): Se trata del caso de acoplamiento fuerte, es decir,  $|U| \gg 1$  y cuando los términos con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $V$  se consideran simplemente como perturbaciones. Si la interacción intra-sitio resultante es atractiva ( $U < 0$ ), la configuración espacial del estado base de sistema es aquella en la que los sitios están ocupados por pares de electrones con espines antiparalelos o están vacíos. En el caso de bandas semillenas, la densidad de carga varía periódicamente entre 2 y 0 (en unidades de la carga electrónica) formando una CDW y en materiales reales, la CDW está anclada por defectos en la red. Si además se introduce la posibilidad de movimiento por saltos ( $c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}$ ), los pares de electrones que son "bosones" pueden superfluir, formando una corriente de superconducción. En general, la temperatura de transición  $T_c$  de la superconductividad es diferente a la temperatura  $|U|/k_B$  que caracteriza únicamente la formación de pares. A este respecto los conductores quasiunidimensionales difieren de los metales tridimensionales, en los que la formación de pares y la condensación de bosones ocurren a la misma temperatura para acoplamiento débil (Bardeen, Cooper y Schrieffer, 1957). Para el caso en que la interacción intra-sitio sea repulsiva ( $U > 0$ ), el estado base del sistema es simplemente una SDW.

Hasta la fecha, no se conoce la solución exacta del hamiltoniano de Hubbard extendido (3.21), ya que se trata de un

hamiltoniano de muchos cuerpos que interactúan entre sí. En esta tesis lo resolveremos en forma autoconsistente usando la técnica de campo medio.

La técnica de campo medio se ha utilizado ampliamente en problemas de muchos cuerpos y ha dado resultados excelentes (ver e.g.: Ziman, 1979). El espíritu de la técnica es tratar el problema de muchas partículas como si fuera un problema de una sola partícula, inmersa en un campo medio producido por las demás partículas. En principio, la solución exacta del problema se obtiene al calcular el campo medio en forma exacta, lo cual es difícil y sólo se puede calcular usando alguna aproximación, en la que generalmente se supone que todas las partículas son idénticas y además son estadísticamente independientes. Esto permite escribir la función de onda del sistema como un producto de funciones de onda de cada partícula de la siguiente forma:

$$\Phi = A \sum_P (-1)^P \hat{P} \left\{ \Psi_1(1) \Psi_2(2) \Psi_3(3) \dots \right\} \quad (3.22)$$

en donde  $A$  es la constante de normalización de la función de onda,  $\hat{P}$  es el operador de permutación de los índices y para el caso de fermiones, el factor  $(-1)^P$  es necesario por antisimetría. Consecuentemente, podemos reducir el hamiltoniano de muchos cuerpos a uno de un solo cuerpo, en el sentido de que los valores esperados del hamiltoniano original se pueden obtener de la siguiente manera:

$$\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle = \langle \Psi(1) | \mathcal{H}_{eff} | \Psi(1) \rangle \quad (3.23)$$

en donde  $\mathcal{H}_{eff}$  es el hamiltoniano efectivo que contiene las coordenadas de todas las partículas excepto la partícula número uno. Este hamiltoniano efectivo ( $\mathcal{H}_{eff}$ ) generalmente es difícil de conocer en forma exacta, ya que se tienen que conocer las

funciones de onda de casi todas las partículas, que son precisamente la solución del problema. Esta dificultad se puede superar suponiendo que las funciones de onda de todas las partículas son idénticas a la del representante  $[\Psi(1)]$ , y por lo tanto, el hamiltoniano efectivo  $\mathcal{H}_{eff}$  es una función de  $\Psi(1)$ . De esta forma, la ecuación de Schrödinger que corresponde a  $\mathcal{H}_{eff}$  se convierte en una ecuación autoconsistente que puede resolverse numéricamente con relativa facilidad. Un típico ejemplo de la técnica de campo medio sería el conocido método de Hartree-Fock (Fock, 1930).

### III.3. Formación Dinámica de las Ondas de Densidad de Carga y de Espín en Sistemas Unidimensionales

Recientemente, se ha puesto suma atención (Hirsch, 1984) en los estudios de las CDW y las SDW, ya que estas inestabilidades son inherentes a los sistemas de baja dimensión y afectan sustancialmente a las propiedades físicas del material (Fleming, 1986). Sin embargo, existen pocos trabajos relacionados con el análisis de los factores importantes en el proceso de la formación de estas ondas. En esta sección estudiaremos la influencia de las interacciones magnéticas en las inestabilidades de Peierls, y su posible relación con la superconductividad de alta  $T_c$ .

Para dicho propósito, escogemos un sistema muy simple a tratar que consiste en una cadena de 100 átomos, saturando sus dos extremos con cadenas infinitas. En este sistema, el problema del hamiltoniano de Hubbard extendido (3.21) puede resolverse en el espacio real usando la aproximación de campo medio, la cual reduce el problema a un solo electrón de la siguiente forma:

$$c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \cong c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} \langle c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \rangle + c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \langle c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} \rangle \quad (3.24)$$

y

$$\begin{aligned}
 & (n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}) (n_{i+1,\uparrow} + n_{i+1,\downarrow}) \\
 \cong & n_{i,\uparrow} \langle n_{i+1,\uparrow} \rangle + n_{i+1,\uparrow} \langle n_{i,\uparrow} \rangle + n_{i,\uparrow} - c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i+1,\uparrow} \langle c_{i+1,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} \rangle + \\
 & + n_{i+1,\uparrow} - c_{i+1,\uparrow}^\dagger c_{i,\uparrow} \langle c_{i,\uparrow}^\dagger c_{i+1,\uparrow} \rangle + n_{i,\downarrow} \langle n_{i+1,\uparrow} \rangle + n_{i+1,\uparrow} \langle n_{i,\downarrow} \rangle \\
 & + n_{i,\uparrow} \langle n_{i+1,\downarrow} \rangle + n_{i+1,\downarrow} \langle n_{i,\uparrow} \rangle + n_{i,\downarrow} \langle n_{i+1,\downarrow} \rangle + n_{i+1,\downarrow} \langle n_{i,\downarrow} \rangle + \\
 & + n_{i,\downarrow} - c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i+1,\downarrow} \langle c_{i+1,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \rangle + n_{i+1,\downarrow} - c_{i+1,\downarrow}^\dagger c_{i,\downarrow} \langle c_{i,\downarrow}^\dagger c_{i+1,\downarrow} \rangle \\
 & \dots(3.25)
 \end{aligned}$$

en donde se han despreciado los términos de creación y aniquilación de pares (tipo  $c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\mu} \langle c_{i+1,\mu} c_{i,\sigma} \rangle$ ) y los términos que cambian espín de los electrones (*spin flip*, tipo  $c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,-\sigma} \langle c_{i+1,-\sigma} c_{i,\sigma} \rangle$ ). Los primeros se desprecian puesto que no estamos interesados en estudiar superconductividad convencional, y los segundos, porque en metales normales no son importantes. De esta forma, el hamiltoniano de Hubbard extendido (3.21) se reduce a un hamiltoniano del tipo enlace fuerte(1.9)

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\sigma} \alpha_{i,\sigma}^{eff} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} \beta_{i,\sigma}^{eff} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}), \quad (3.26)$$

en donde

$$\begin{cases}
 \alpha_{i,\sigma}^{eff} = \alpha + 2 + U P_{i,i}^{-\sigma} + V (P_{i+1,i+1}^\sigma + P_{i+1,i+1}^{-\sigma} + P_{i-1,i-1}^\sigma + P_{i-1,i-1}^{-\sigma}) \\
 \beta_{i,\sigma}^{eff} = \beta - V P_{i+1,i}^\sigma = \beta - V P_{i,i+1}^\sigma
 \end{cases} \quad \dots(3.27)$$

siendo la matriz de densidad  $P_{i,j}^\sigma = \langle c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} \rangle$ . Nótese que en este caso los parámetros del hamiltoniano (3.26) no son constantes, a diferencia de aquellos en un hamiltoniano de enlace fuerte normal. La matriz de densidad se relaciona con la función

de Green de la forma (Apéndice B):

$$P_{ij}^{\sigma} = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \left\{ G_{ij}^{\sigma}(E) dE \right\}. \quad (3.28)$$

El cálculo numérico autoconsistente se realiza de la manera siguiente: se propone una matriz de densidad de partida como condición inicial, que en nuestro caso corresponde a una distribución electrónica uniforme, y se calcula el hamiltoniano efectivo de enlace fuerte (3.27). Las ecuaciones de movimiento para la función de Green correspondientes a este hamiltoniano se resuelven usando el método de las matrices de transferencia (Matsuda, 1962). Integrando la función de Green con respecto a la energía (3.28) se obtiene una nueva matriz de densidad, en donde el límite superior de la integral (la energía de Fermi) depende del llenado electrónico. Esta nueva matriz de densidad se utiliza como la de partida, y este procedimiento se repite en forma iterativa hasta que se obtenga convergencia. Es decir, hasta cuando la diferencia entre las matrices de dos iteraciones sucesivas sea menor que un número pequeño tolerado. La convergencia del cálculo se puede acelerar mediante diferentes técnicas de métodos numéricos (Pettifor y Weaire, 1984).

Los resultados de este cálculo numérico confirman que las inestabilidades de Peierls son inherentes a los sistemas electrónicos unidimensionales. Esto se debe a que los sistemas con diferentes dimensionalidades efectivas responden en una forma esencialmente distinta a las fluctuaciones espontáneas del sistema. Para visualizar esta diferencia, imaginemos un sistema de  $M$  átomos con interacciones de corto alcance, y que el sistema se quiebra en dos partes, cada una de las cuales posee parámetros de orden diferentes. El cambio en la energía libre  $\delta F$  debido a esta inestabilidad está dado por:

$$\delta F = \sigma - T \ln(M),$$

en donde  $\sigma$  es la energía libre superficial debido a la frontera y  $\ln(M)$  es el cambio en la entropía, ya que la frontera podría pasar por cualquiera de los  $M$  átomos. Si el sistema es unidimensional,  $\sigma$  es finita siempre. Por lo tanto,  $\delta F$  es menor que cero para sistemas suficientemente grandes. Sin embargo, este argumento no es válido para sistemas de dimensionalidad ( $d$ ) mayor que uno, puesto que en estos casos la energía superficial  $\sigma$  es proporcional a  $M^{1-1/d}$  y crece más rápido que  $\ln(M)$  cuando  $M \rightarrow \infty$ . Por lo tanto, la existencia de una inestabilidad depende de la dimensionalidad efectiva del sistema. La discusión se modifica si existen interacciones de largo alcance o hay un cambio del signo en el término superficial.

Por otro lado, en este estudio numérico de las CDW hemos observado la formación de solitones en sistemas electrónicos con la banda casi semillena. Los solitones se definen como quasipartículas que viajan sin sufrir modificaciones en su función de onda. En la figura III-1a se muestra la estructura de bandas para una CDW, cuando el llenado electrónico (es decir, el número de electrones por átomo) es de 53 por ciento. En la misma figura se puede apreciar la existencia de un estado en el interior de la "banda prohibida". La presencia de este, en el espectro de la densidad de estados, es una de las características de los solitones topológicos (Su y Schrieffer, 1981). Para apreciar mejor estos solitones, se muestra en la figura III-1b, la configuración espacial, es decir, la densidad electrónica local en función de sitios, del estado mostrado en la Fig. III-1a. Nótese la presencia, por cada 23 sitios, de una singularidad que consiste en dos átomos vecinos con densidad electrónica cercana a dos. Estas singularidades se identifican como solitones topológicos, que se propagan sin modificar su forma (Su, Schrieffer y Heeger



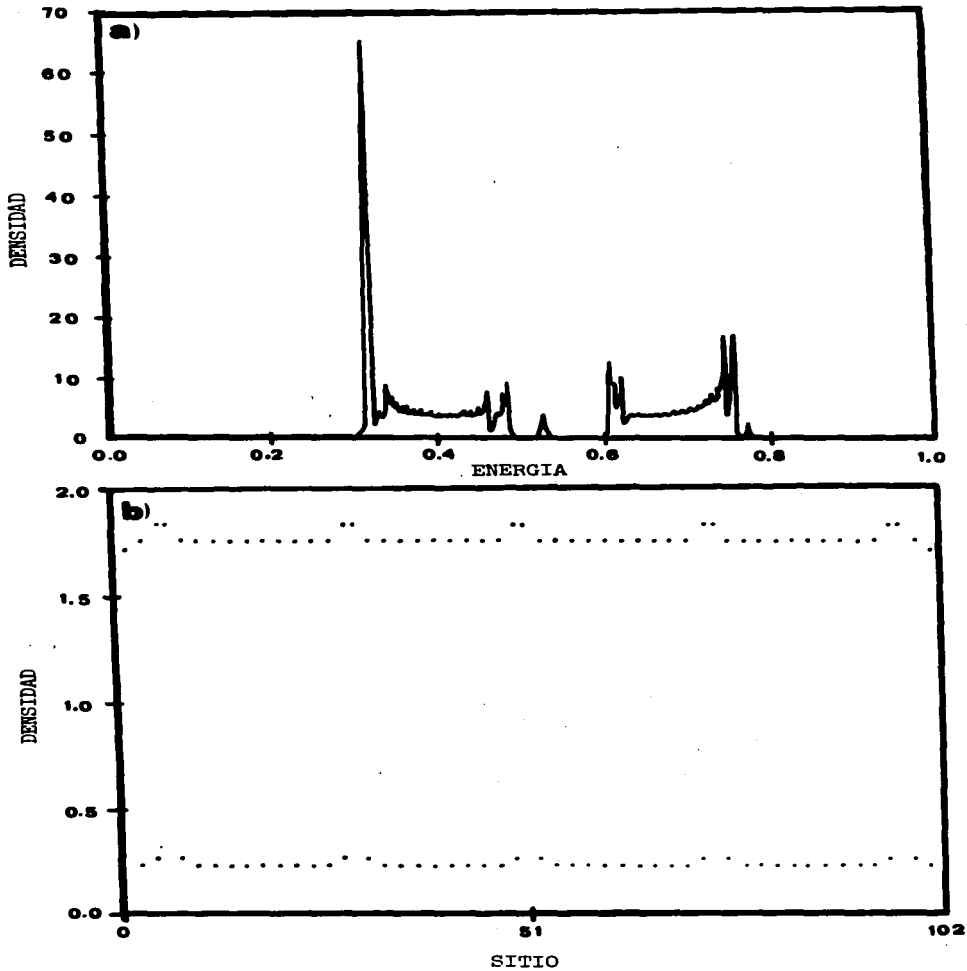


Figura III-1. a) Densidad de estados electrónicos obtenida del hamiltoniano de Hubbard en la aproximación de campo medio con el factor de llenado de 53%, y la energía de Fermi en 0.564. b) Configuración espacial del estado correspondiente a a). Nótese la presencia de los solitones en la CDW, los cuales se caracterizan por dos átomos vecinos con densidad local cercana a 2.

1979), y además tienen cargas eléctricas fraccionarias (Su y Schrieffer, 1981).

La periodicidad de las CDW cambia con el número de electrones por átomo (llenado electrónico). La variación de la estructura de bandas con respecto al llenado, fué estudiado cuidadosamente por Machida y Nakano (1986). Este estudio se realizó en el espacio  $k$ , usando el hamiltoniano de Fröhlich y la aproximación de campo medio. Los resultados de Machida y Nakano se muestran en la figura III-2. Nótese que nuestros resultados (Fig. III-1a) confirman los resultados de dichos autores. Por otro lado, la fractalidad de la Fig. III-2 se observa claramente, i.e., una rama de la figura es idéntica a la figura completa.

En el caso de tener banda semillena, es decir, cuando el llenado electrónico es del 50 por ciento, la periodicidad es dos veces la de la red y aparece una brecha energética  $\Delta$  a la mitad de la banda (Fig. III-2), cuyo valor es (3.13):

$$\Delta_{\sigma} = \sqrt{(\alpha_{1,\sigma}^{eff} - \alpha_{2,\sigma}^{eff})^2 + 4(|\beta_{1,\sigma}^{eff}| - |\beta_{2,\sigma}^{eff}|)^2} \quad (3.29)$$

en donde  $\Delta_{\sigma}$  puede ser  $\Delta_{\uparrow}$  o  $\Delta_{\downarrow}$  que son iguales, puesto que en ausencia de campos magnéticos externos los electrones con espín hacia arriba y los con espín hacia abajo son indistinguibles.

De la ecuación (3.29) se nota que existen cuatro estados posibles con brecha energética en el caso de banda semillena. Dos de ellos se deben a fluctuaciones en los elementos diagonales de la matriz de densidad  $P$ , y otros dos se deben a los elementos no diagonales. Los primeros producen una CDW, en el caso de que las densidades parciales locales para cada espín oscilen en fase, o una SDW, cuando las densidades oscilen fuera de fase para cada

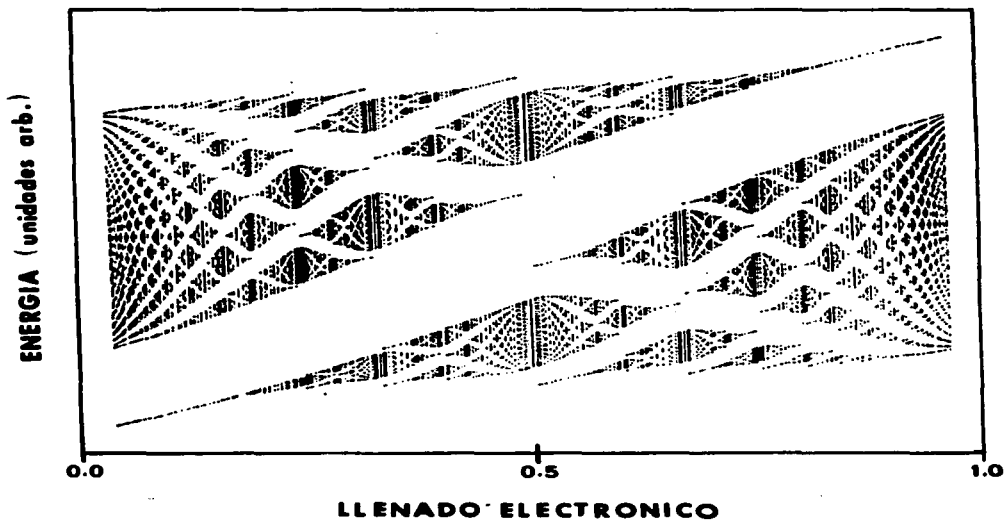


Figura III-2. Estructura de bandas para diferentes llenados electrónicos que resulta del hamiltoniano de Fröhlich en sistemas unidimensionales. Esta gráfica fue extraída del trabajo de Machida y Nakano (1986).

espín. Los otros dos estados aparecen cuando las correlaciones (elementos no diagonales de P) oscilan en fase o fuera de fase. Estos últimos estados, que llamaremos "Ondas de Correlación" (CW), sólo se alcanzan en el proceso autoconsistente si se fuerza a que no haya variación en las densidades, ya que estos estados tienen una brecha menor (Fig. III-3). En la figura III-3a se trazan las densidades de estados locales con espín hacia arriba (de forma similar se encuentra para las con espín hacia abajo) para el caso de SDW, y se compara con el caso de CW (Fig. III-3b). Nótese que la brecha para el caso de CW es simétrica, similar a la brecha de la superconductividad. En cambio, la brecha de CDW o SDW en la densidad local es asimétrica (Fig. III-3a), como se muestra a continuación.

Para el caso de CDW o SDW, se puede suponer que  $P_2^{-\sigma} \gg P_1^{-\sigma}$  y  $P_{ij}^{\sigma} = \text{constante}$ , entonces  $\alpha_{2,\sigma} \gg \alpha_{1,\sigma}$  y  $\beta_{1,\sigma} \cong \beta_{2,\sigma}$ . Por lo tanto, de las ecuaciones (3.12) se tienen que:

$$\begin{aligned} B_{\sigma} &\cong \frac{1}{2} (\alpha_{1,\sigma} + \alpha_{2,\sigma} - |\alpha_{1,\sigma} - \alpha_{2,\sigma}|) \cong \alpha_{1,\sigma} \\ C_{\sigma} &\cong \frac{1}{2} (\alpha_{1,\sigma} + \alpha_{2,\sigma} + |\alpha_{1,\sigma} - \alpha_{2,\sigma}|) \cong \alpha_{2,\sigma} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Consecuentemente, la densidad de estados local (3.19) resultante está dada por:

$$P_{\sigma}^{\sigma}(E) \cong -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\sqrt{E - \alpha_{2,\sigma}}}{(E - A)(E - \alpha_{1,\sigma})(E - D)} \quad (3.31)$$

De tal manera que la densidad de estados local sólo tiene tres singularidades en lugar de cuatro. Sin embargo, la densidad de estados total (la suma de las densidades locales de todos los sitios) sigue teniendo cuatro singularidades, puesto que los

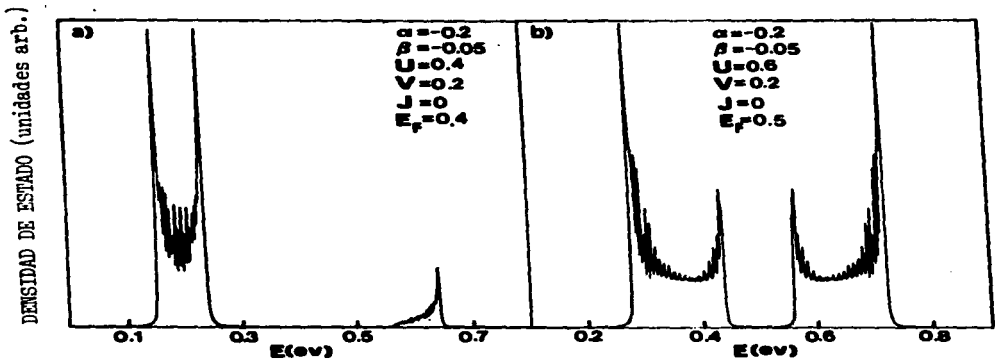


Figura III-3. Densidad local de estados electrónicos con espín hacia arriba para el sitio central, en una cadena de 100 átomos saturada por dos cadenas infinitas. a) Estado de SDW obtenido autoconsistentemente para el caso de la banda semillena. b) Situación final para el estado de CW.

sitios vecinos poseen espectros para la densidad de estados que son imágenes especulares con respecto al nivel de Fermi.

Las CW son sumamente inestables, basta una pequeña perturbación que modifique el equilibrio de espines inicial para que el sistema prefiera los estados de CDW o de SDW. Esta falta de estabilidad del estado de CW se debe al hecho de que en la aproximación de campo medio se han despreciado los términos que cambian el espín de los electrones, cuando éstos saltan de un sitio al otro (3.24-25). Este tipo de términos se desprecia, en general, puesto que las reglas de Hund nos dicen que dadas muchas opciones para acomodar los electrones en una red metálica, el estado de menor energía se logra cuando se maximiza el espín (Hubbard, 1963). Por lo tanto, para estabilizar los estados de CW se tiene que completar el hamiltoniano de Hubbard extendido. En el caso de haber un arreglo antiferromagnético en la red, se hacen importantes términos como

$$J c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,-\sigma} c_{i+1,-\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} \quad (3.32)$$

Al realizar la aproximación del campo medio, de estos términos se obtienen pares de Cooper, términos de *spin flip* y un nuevo tipo de términos de la forma:

$$J \langle c_{i+1,-\sigma}^\dagger c_{i,-\sigma} \rangle c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} \quad (3.33)$$

Los términos del tipo (3.33) son fáciles de incorporar al formalismo del hamiltoniano efectivo de enlace fuerte (3.26-27) de la siguiente manera:

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_{i,\sigma}^{eff} &= \alpha + 2 + U P_{i,i}^{-\sigma} + V(P_{i+1,i+1}^{\sigma} + P_{i+1,i+1}^{-\sigma} + P_{i-1,i-1}^{\sigma} + P_{i-1,i-1}^{-\sigma}) \\ \beta_{i,\sigma}^{eff} &= \beta - V P_{i+1,i}^{\sigma} - J P_{i+1,i}^{-\sigma} = \beta - V P_{i,i+1}^{\sigma} - J P_{i,i+1}^{-\sigma} \dots \dots (3.34) \end{aligned} \right.$$

La justificación de introducir términos como (3.32) al hamiltoniano se basa en una posible separación del gas electrónico: un gas de conducción en dimensión restringida, responsable del comportamiento metálico del material, y un conjunto de electrones situados en una serie de estados localizados que están estrechamente relacionados con la estructura cristalina tridimensional. Estos últimos electrones podrían producir un arreglo antiferromagnético en la cadena.

En suma, al poner  $J \neq 0$  se supone un antiferromagnetismo asociado a la red. Al hacer esto y formar el campo medio, se encuentra que la energía ganada al abrirse la brecha de CW es mucho mayor y que el estado de CW se estabiliza. Mientras que en el caso de  $J = 0$  basta poner un millonésimo de espín de sobra en un sitio para destruir el estado; ahora con  $J \approx 2V$ , éste no se pierde ni con desviaciones de medio espín. La aparición de CW en vez de CDW o SDW depende del valor relativo de  $U$ ,  $V$  y  $J$ , de la misma manera que el límite entre CDW y SDW es aproximadamente  $U = 2V$  (Hirsch, 1984).

En la figura III-4a se muestra con línea continua la energía electrónica total del sistema como función del número de iteraciones  $N$  cuando  $J = 0$ , en donde la energía electrónica total se define como (Apéndice B):

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \text{Tr} (P \mathcal{H}). \tag{3.35}$$

Observando la figura III-4a se nota la aparición del estado de CW alrededor de  $N=20$ , el cual finalmente es vencido por el estado más

ENERGIA ELECTRONICA (unidades arb.)

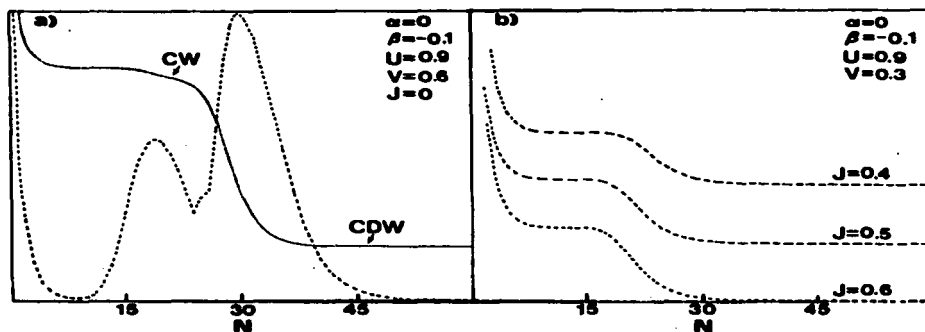


Figura III-4. a) Energía electrónica total como una función del paso de iteración ( $N$ ) en el proceso de autoconsistencia, mostrada con una línea continua. La cantidad de convergencia  $\delta(N)$  (ver texto) se muestra con una línea punteada. El máximo en la escala vertical para  $\delta$  es de  $10^{-6}$  y la convergencia en el lado derecho de la curva es de  $10^{-6}$ . b) Energía total para diferentes valores de  $J$ . El escalón ( $N \sim 20$ ) corresponde a la apertura de la brecha de CW.



estable que es la CDW cuando  $J = 0$ . Este hecho es más evidente si uno traza (líneas punteadas en la Fig. III-4a) la cantidad

$$\delta(N) = \max \left\{ \left| P_{i,j}^{\sigma}(N) - P_{i,j}^{\sigma}(N-1) \right| \right\}. \quad (3.36)$$

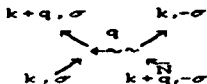
siendo  $P_{i,j}^{\sigma}(N)$  un elemento de la matriz de densidad obtenida en la iteración  $N$ .

En la figura III-4b se grafica la energía electrónica total del sistema para diferentes valores de  $J$ . Los escalones (alrededor de  $N = 20$ ) en las curvas corresponden a la transición al estado CW y se nota claramente un incremento de magnitud en estos escalones, conforme  $J$  estabiliza al estado.

Recientemente, se han analizado (Parmenter, 1987) las propiedades del término (3.32) en relación con la superconductividad. Si se hace la transformada de Fourier del término (3.32), se obtiene

$$\sum_k \sum_q J_{k,q} c_{k-\sigma}^{\dagger} c_{k+q,\sigma}^{\dagger} c_{k+q,-\sigma} c_{k,\sigma}, \quad (3.37)$$

lo cual se puede representar diagramáticamente como



que se parece al apareamiento de BCS. Sin embargo, se diferencia del mismo en que no sólo los electrones al nivel de Fermi son importantes, lo cual es sugestivo en relación a la baja densidad de estados al nivel de Fermi, encontrada en un cálculo numérico de

la estructura de bandas en el material  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-s}$  (Mattheis, 1987).

En resumen, a partir del hamiltoniano de Hubbard extendido y dentro de la aproximación de campo medio, hemos encontrado un nuevo estado electrónico que se denomina "Ondas de Correlación" (CW). Hemos visto que un orden antiferromagnético en la red puede dar origen a un estado de CW estable. Este estado presenta una brecha parecida a la superconductora y los electrones se aparean a través de su interacción de intercambio en el espacio real, en donde la distancia de correlación es del orden del parámetro de la red. Por último, la densidad de estados al nivel de Fermi no juega un papel crucial en el apareamiento (Barrio, Wang y Tagüeña, 1988).

Como extensión del modelo presentado, es necesario desarrollar una teoría sin la aproximación de campo medio, ya que ésta no describe con exactitud las correlaciones electrónicas. Por otro lado, se puede extender el modelo a sistemas más complicados, tales como cadenas que interaccionan entre sí o sistemas bidimensionales, los cuales pueden ser aplicados a los nuevos materiales cerámicos superconductores.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos efectuado un estudio cuidadoso acerca de los efectos de la quasiperiodicidad y la correlación electrónica, sobre el comportamiento de las excitaciones elementales en sólidos de dimensionalidad restringida. Se pueden resaltar los siguientes puntos:

- 1) Desarrollo de un nuevo método de renormalización en el espacio real aplicable a cadenas de Fibonacci.
- 2) Obtención de espectros autosimilares e hiperfinos de la densidad de estados electrónicos, a través de un estudio original sobre el comportamiento de los electrones en cadenas finitas quasiperiódicas que contienen  $10^{20}$  átomos, usando el mencionado método de renormalización.
- 3) Demostración de la existencia de un estado no localizado en cadenas de Fibonacci, basada en el criterio de Lyapunov.
- 4) Desarrollo de una teoría microscópica para obtener espectro Raman polarizado en superredes de Fibonacci.
- 5) Acuerdo notable en la comparación entre los resultados obtenidos cuando se aplica dicha teoría a superredes quasiperiódicas de GaAs-AlAs y los datos experimentales.
- 6) Confirmación de la aparición de solitones en un gas de electrones correlacionados con la banda casi semillena.
- 7) Predicción teórica de la existencia de un nuevo estado electrónico en sólidos de baja dimensión que hemos denominado "Onda de Correlación" (CW).
- 8) Comprobación de la vital importancia del orden antiferromagnético en la red, en la formación dinámica del estado de CW.

Es posible concluir que la presencia de la quasiperiodicidad

en un sólido modifica completamente la conducta de todas las excitaciones elementales en el mismo, ya que la estructura de bandas de estas excitaciones es sumamente exótica. Uno de los resultados más importantes del estudio de los electrones en las cadenas de Fibonacci es la no localización del estado  $E=0$ . Esto se debe a que el sistema no presenta un desorden local ni al azar, sino un desorden bien estructurado que refleja las propiedades periódicas de la estructura de mayor dimensión, a partir de la cual se deriva la secuencia de Fibonacci.

Aunadas a la importancia que tienen los quasicristales en los estudios fundamentales de los sólidos, se encuentran sus posibles aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, las uniones del tipo "MOS" que están formados por un metal, un óxido y un quasicristal, podrían usarse en la construcción de interruptores sumamente sensibles.

Los sólidos que presentan ondas de densidad de carga (CDW) inconmensuradas constituirían un sistema ideal para estudiar la quasiperiodicidad, ya que es posible controlar el período de estas ondas por medio del llenado electrónico. Los espectros de la densidad de estados en sistemas quasiperiódicos son extremadamente similares a los que se encuentran en sólidos con CDW inconmensuradas, debido a la superposición de dos períodos inconmensurados en ambos casos. En el caso de las cadenas de Fibonacci, estos períodos corresponden a los de una red bidimensional, mientras que en el caso de CDW, éstos corresponden al período de la onda de carga y al de la red original del sólido.

Por otro lado, la correlación electrónica y la baja dimensionalidad efectiva, constituyen los factores primordiales en el surgimiento de las inestabilidades electrónicas en sólidos. Hemos visto que con el hamiltoniano de Hubbard extendido, se

pueden describir casi todos los fenómenos colectivos electrónicos en sólidos, a pesar de que es la forma más inmediata de tener en cuenta la correlación electrónica. Cuando en un sólido se presentan fenómenos colectivos, las propiedades de transporte del mismo cambian drásticamente. Por ejemplo, la condensación de pares de Cooper superconduce, mientras que las ondas de densidad de carga muestran una conductividad no lineal.

Como mencionamos en la sección III.3., la dimensionalidad es de crucial importancia con respecto a la forma en que un sistema responde a fluctuaciones estadísticas espontáneas. La existencia de inestabilidades electrónicas está íntimamente relacionada con la dimensionalidad efectiva del sistema.

Con respecto a los métodos que hemos empleado en los cálculos podemos concluir que los modelos fenomenológicos, tal como el hamiltoniano de enlace fuerte, son simples en el tratamiento matemático y son bastante efectivos en la descripción de las propiedades físicas del sistema. Como ejemplo de este hecho podemos citar el cálculo de las excitaciones vibracionales en superredes de Fibonacci. Los resultados del espectro Raman se comparan con los obtenidos en forma experimental y, a pesar de la complejidad del efecto Raman, se encuentra un notable acuerdo entre la teoría y el experimento.

Los nuevos métodos de renormalización que hemos desarrollado simplifican enormemente el tratamiento matemático, sin introducir aproximaciones adicionales, y constituyen un punto clave en los cálculos que hemos realizado. La nueva teoría de la respuesta Raman en superredes de Fibonacci, basada en estos métodos de renormalización, tiene la virtud, además de ser simple y eficiente, de proporcionar una relación directa entre las propiedades microscópicas de vibración y los efectos coherentes

medibles en muestras macroscópicas.

En relación al nuevo estado electrónico de CW, podemos decir que posee una brecha energética al nivel de Fermi, a pesar de no tener oscilaciones ni de la carga ni del espín en el espacio real. Además, existe una competencia entre los estados de CDW (SDW) con los estados de CW, por lo cual, nunca se dan simultáneamente. La aparición del estado de CW se debe a la baja dimensionalidad del sistema y al orden antiferromagnético en la red. El descubrimiento de CW nos muestra que las propiedades de un hamiltoniano, tan simple como el de Hubbard, no están completamente exploradas.

Por último, durante los estudios realizados en sistemas finitos pero de tamaño macroscópicos, hemos observado que existe una diferencia sustancial entre una cadena infinita y una cadena con un número de átomos que tiende al infinito, ya que mientras en el primer caso se desprecia los efectos de la superficie, en el segundo, los estados superficiales son siempre accesibles al sistema.

Como posible extensión del presente trabajo, resultaría interesante estudiar el magnetismo y otras excitaciones en los quasicristales. Asimismo, es importante realizar un estudio comparativo en sistemas de diferentes dimensionalidades, incluyendo las fraccionarias. Por otro lado, con el fin de acercarse más a la situación real de los electrones en sólidos, es necesario incluir las diferentes configuraciones electrónicas en el estudio de las correlaciones entre ellos, y desarrollar una teoría sin la aproximación de campo medio.

## APENDICES

### A. Excitaciones elementales en sólidos

Existen básicamente dos caminos diferentes para realizar investigaciones teóricas en Estado Sólido: teorías microscópicas y modelos fenomenológicos macroscópicos. Sabemos que los sólidos contienen típicamente  $10^{23}$  electrones y núcleos por  $\text{cm}^3$  y sus movimientos están correlacionados debido a las interacciones que existen entre ellos. Es decir, si uno desea hacer una teoría microscópica que describa algún fenómeno en los sólidos, tendría que resolver del orden de  $10^{23}$  ecuaciones de Schrödinger simultáneamente. Esto parece ser imposible dentro de nuestra potencia de cálculo actual.

Una manera de superar esta dificultad es la introducción de la teoría cuántica de campos. En esta teoría, se describe el estado del sistema, a partir de su estado base, simplemente contando el número de las excitaciones elementales, que son cuantos del movimiento colectivo de las partículas microscópicas en el sólido, bajo determinadas interacciones. Las excitaciones elementales pueden representarse por quasipartículas que tienen energía y quasi-momento bien definidos. En un cristal perfecto, la simetría traslacional asegura que cualquier excitación elemental se puede especificar por un vector de onda  $\mathbf{k}$  lo cual se encuentra dentro de la primera zona de Brillouin, y un indicador de banda ó rama  $j$ . Si  $a_j^\dagger(\mathbf{k})$  y  $a_j(\mathbf{k})$  son los operadores de creación y aniquilación de la excitación, respectivamente, el Hamiltoniano correspondiente tiene la siguiente forma

$$\mathcal{H} = \sum_{j, \mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) a_j^\dagger(\mathbf{k}) a_j(\mathbf{k})$$

en donde  $E_j(\mathbf{k})$  es la energía de la excitación  $(j, \mathbf{k})$  con una

elección arbitraria del origen. Los operadores  $a^+$  y  $a$  satisfacen determinadas relaciones de conmutación. Como un ejemplo típico, se estudiarán primeramente los estados excitados vibracionales en cristales unidimensionales.

Considérese una cadena lineal de  $N$  átomos neutros que tienen la misma masa  $m$  y la misma distancia de separación  $a$  entre los átomos vecinos en sus posiciones de equilibrio. Se analizan aquí solamente las vibraciones longitudinales, puesto que el estudio sobre los movimientos transversales es completamente similar. Sea  $q_l$  el desplazamiento del  $l$ -ésimo átomo con respecto a su posición de equilibrio, como se indica en la parte superior de la figura A-1. Como primera aproximación, se consideran solamente interacciones a primeros vecinos. Sea  $U(a)$  la energía potencial entre dos átomos vecinos en sus posiciones de equilibrio, entonces, después de un desplazamiento relativo entre ellos  $\delta = q_{l+1} - q_l$  la energía potencial será  $U(a+\delta)$ . Si se hace una expansión de Taylor de  $U(a+\delta)$  alrededor de la posición de equilibrio se obtiene

$$U(a+\delta) = U(a) + \left[ \frac{dU(x)}{dx} \right]_{x=a} \delta + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2U(x)}{dx^2} \right]_{x=a} \delta^2 + \dots \quad (\text{A.1})$$

Nótese que el primer término del miembro derecho de la ecuación (A.1) es constante que puede ignorarse redefiniendo el cero de la energía potencial y el segundo es cero ya que la energía potencial toma su valor mínimo en la posición de equilibrio. Cuando  $\delta$  es pequeño, los términos a partir del cuarto son insignificantes. Así la aproximación armónica:

$$U(a+\delta) \approx -\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2U(x)}{dx^2} \right]_{x=a} \delta^2 = -\frac{1}{2} f \delta^2, \quad (\text{A.2})$$



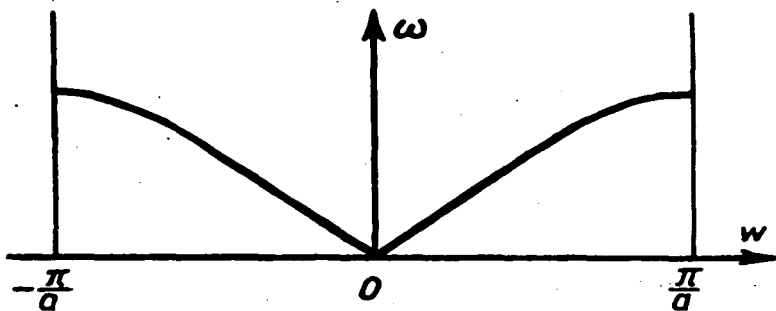
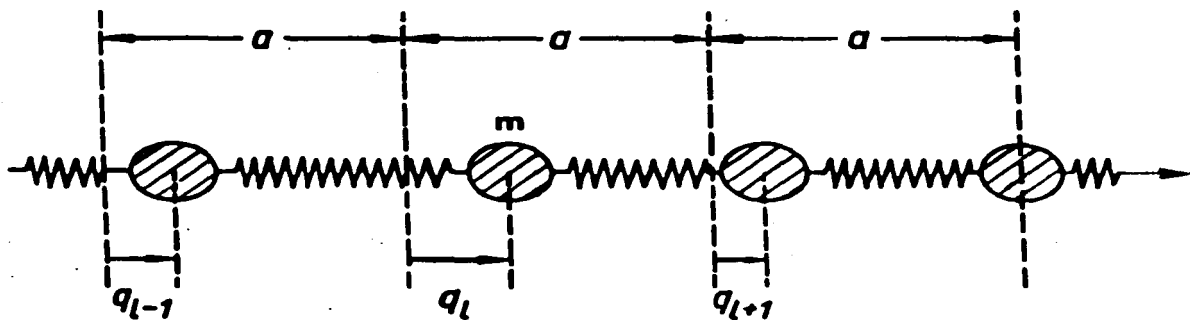


Figura A-1. Diagrama de una cadena lineal infinita de átomos con masa  $m$  y constante de elasticidad  $f$  (parte superior). La gráfica inferior muestra la relación de dispersión correspondiente.

en donde  $f = \left[ \frac{d^2 U(x)}{dx^2} \right]_{x=a}$  es la constante elástica. Dentro de esta aproximación, el hamiltoniano del sistema está dado por

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_l p_l^2 + \frac{f}{2} \sum_l (q_{l+1} - q_l)^2, \quad (\text{A.3})$$

en donde  $p_l = m \dot{q}_l$  son los momentos conjugados de los desplazamientos  $q_l$ . La ecuación de movimiento del  $l$ -ésimo átomo puede escribirse como

$$m \ddot{q}_l = f (q_{l+1} - q_l) - f (q_l - q_{l-1}). \quad (\text{A.4})$$

Para resolver la ecuación (A.4), se introduce la condición cíclica a la frontera  $q_l = q_{l+N}$  y se proponen las soluciones de la forma

$$q_l = N^{-1/2} \sum_k A_k e^{ilk\alpha}. \quad (\text{A.5})$$

en donde solo  $N$  vectores de onda ( $k$ ) son no equivalentes; en la primera zona de Brillouin ( $-\pi/\alpha < k \leq \pi/\alpha$ ) ellos son  $k = \frac{2\pi n}{N\alpha}$ , siendo  $n$  un número entero y su valor está limitado en el intervalo  $-N/2 < n \leq N/2$ . Además se tienen que las funciones  $e^{ilk\alpha}$  son ortogonales para diferentes valores de  $k$  y  $l$ , esto es:

$$\frac{1}{N} \sum_l e^{i(k-k')l\alpha} = \delta_{kk'} \quad \text{y} \quad \frac{1}{N} \sum_k e^{i(l-l')k\alpha} = \delta_{ll'}. \quad (\text{A.6})$$

Sabemos que tanto  $q_l$  como  $A_k$  varían con el tiempo, y se puede efectuar un análisis de Fourier de la dependencia temporal y tratar en forma separada cada una de las componentes  $A_k(t) \sim C_k(\omega) e^{-i\omega t}$ . Además teniendo en cuenta las ecuaciones (A.5) y (A.6), de la (A.4) se obtiene que la relación de dispersión  $\{\omega(k)\}$  está dada por

Mayo 1989

TESIS

Chumin Wang

$$m \omega^2 = 2 f [1 - \cos(ka)]. \quad (\text{A.7})$$

Análogamente se puede tratar el caso de cadenas que contienen celdas unitarias de dos átomos de masas diferentes  $m$  y  $M$ . la relación de dispersión para este caso es

$$m M \omega^2 = f \left\{ (m + M) \pm [m^2 + M^2 + 2 m M \cos(ka)]^{1/2} \right\}, \quad (\text{A.8})$$

en donde  $a$  es la periodicidad de la cadena diatómica, como se indica en la parte superior de la figura A-1. Las relaciones (A.7) y (A.8) se muestran gráficamente en la parte inferior de las figuras A-1 y A-2, respectivamente. En la figura A-2, se nota la existencia de una brecha entre dos bandas permitidas en el eje de frecuencias; la rama de baja frecuencia ( $0 \leq \omega \leq [2f/M]^{1/2}$ ) se llama rama acústica y la otra ( $[2f/m]^{1/2} \leq \omega \leq [2f/\mu]^{1/2}$ ) se denomina rama de oscilaciones ópticas, en donde  $\mu = mM/(m+M)$  es la masa reducida de los dos tipos de átomos.

De los desplazamientos de átomos individuales  $q_l$  conviene pasar a las nuevas coordenadas generalizadas  $A_k$  que caracterizan los movimientos colectivos de los átomos correspondientes a determinados valores de  $k$ . Las nuevas variables satisfacen la condición  $A_k = A_{-k}^*$  puesto que  $q_l$  debe ser real siempre. Usando la transformación (A.5), las ortogonalidades (A.6) y la relación de dispersión (A.7), el hamiltoniano del sistema en las coordenadas generalizadas puede expresarse como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_k P_k P_{-k} + \frac{m\omega^2}{2} \sum_k A_k A_{-k}, \quad (\text{A.9})$$

en donde  $P_k = N^{-1/2} \sum_l p_l e^{il\omega a} = m \dot{A}_{-k}$  son los momentos conjugados correspondientes a las coordenadas generalizadas  $A_k$ . La

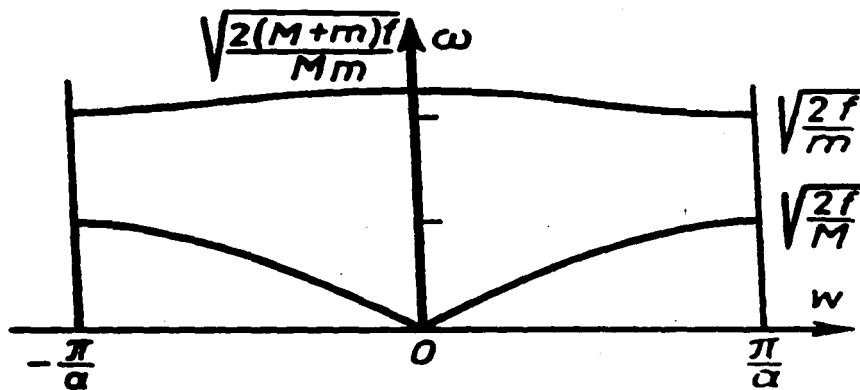
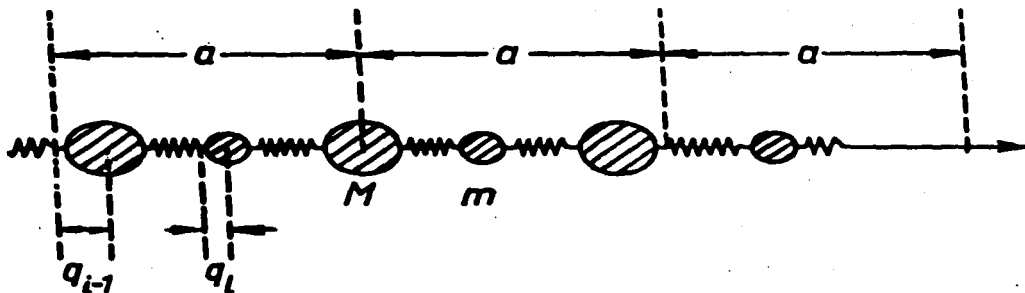


Figura A-2. Representación esquemática de una cadena diatómica con masas  $M$  y  $m$  (parte superior). La porción inferior ilustra la relación de dispersión para una cadena diatómica, donde  $f$  es la constante de elasticidad.

cuantización de los hamiltonianos (A.3) y (A.9) se hace reemplazando las coordenadas y sus momentos por los correspondientes operadores que satisfagan las relaciones de conmutación

$$[\hat{q}_l, \hat{p}_l] = i \hbar \delta_{ll}, \quad [\hat{A}_k, \hat{P}_k] = i \hbar \delta_{kk}, \quad (\text{A.10})$$

en donde los parentesis [ ] se definen como  $[\hat{B}, \hat{C}] = \hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}$ . De los operadores  $\hat{P}_k$  y  $\hat{A}_k$  puede pasarse a los operadores de creación ( $b_k^\dagger$ ) y aniquilación ( $b_k$ ) de fonones (excitación elemental de las vibraciones) por medio de las relaciones

$$\hat{A}_k = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} (b_k + b_{-k}^\dagger), \quad \hat{P}_k = \left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} (b_k^\dagger - b_{-k}). \quad (\text{A.11})$$

A este último paso se le conoce como la segunda cuantización. Los nuevos operadores  $b_k$  y  $b_k^\dagger$  deben satisfacer las relaciones de conmutación

$$[b_k, b_k^\dagger] = \delta_{kk}, \quad [b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0, \quad (\text{A.12})$$

para que se cumplan las relaciones (A.10). Los operadores que obedecen (A.12) se llaman operadores de Bose y las correspondientes quasipartículas se denominan bosones.

Sustituyendo (A.11) en (A.9) y tomando en cuenta las relaciones de conmutación (A.12), el Hamiltoniano del sistema puede expresarse como

$$H = \frac{\hbar}{2} \sum_k \omega(k) (b_k^\dagger b_k + b_k^\dagger b_k) = \sum_k \hbar\omega(k) (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) \quad (\text{A.13})$$

en donde  $b_k^\dagger b_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle$ ;  $|n_k\rangle$  es la función propia del hamiltoniano en la representación de número de ocupación y los valores  $n_k = 0, 1, 2, \dots$  caracterizan los estados del sistema

mediante la ocupación en el estado correspondiente al  $k$ -ésimo vector de onda.

Hasta aquí hemos discutido las excitaciones elementales en sólidos relacionadas con los movimientos colectivos de átomos neutros. Los cuantos de estas excitaciones, como ya hemos dicho, se conocen como fonones. Existen otros tipos de excitaciones elementales en sólidos (Haken 1976), por ejemplo, los *plasmones* son cuantos de las oscilaciones en la densidad de carga electrónica dentro del sólido mientras que los *magnones* son cuantos de las ondas de espín. Las quasipartículas de la cuantización del movimiento conjunto entre electrones y las deformaciones de iones de los alrededores se denominan *polarones*. Por otra parte, los *excitones* son cuantos que describen los movimientos correlacionados entre electrones y hoyos; estos últimos, a su vez, son excitaciones elementales derivadas de la ausencia de los electrones en una banda ocupada. Otro ejemplo de las excitaciones elementales en sólidos es la quasipartícula que caracteriza la interacción entre la luz y las ondas de polarización como una oscilación acoplada de dos osciladores armónicos. A esta quasipartícula se le llama *polaritón*.

Los procedimientos de cuantización para muchas excitaciones elementales en sólidos son similares (ver, por ejemplo, Davidov 1981 o Pine 1963) y se pueden resumir en dos pasos siguientes. Primero, partiendo de un hamiltoniano clásico (si existe) del sistema, se cuantizan las variables clásicas a sus correspondientes operadores con las reglas de conmutación determinadas por los paréntesis de Poisson. El paso siguiente es la segunda cuantización, en el cual se diagonaliza el hamiltoniano cuántico del sistema en la representación de ocupación mediante los operadores de creación y aniquilación de los cuantos del movimiento colectivo. De esta manera se logra describir el estado

del sistema por medio de simplemente contar el número de excitaciones elementales que son quasi-partículas del movimiento colectivo microscópico.

## B. Funciones de Green

El método de las funciones de Green es poderoso para conocer la evolución temporal de un sistema, puesto que todas las cantidades físicas medibles se pueden escribir en términos de la función de Green. Esta cantidad puede ser introducida por medio del propagador. Particularmente, cuando las soluciones  $|x,t\rangle$  de la ecuación de Schrödinger del sistema forman un conjunto completo, cualquier estado  $\Psi$  del sistema puede escribirse como una combinación lineal de estas soluciones de la siguiente manera:

$$\Psi(x',t') = \int dx \langle x',t' | x,t \rangle \langle x,t | \Psi \rangle \equiv \int dx K(x',t';x,t) \Psi(x,t),$$

.....(B.1)

en donde  $\Psi(x,t) = \langle x,t | \Psi \rangle$  es la función de onda, y  $K(x',t';x,t) \equiv \langle x',t' | x,t \rangle$  es el propagador, que nos proporciona información sobre la dinámica de los estados del sistema, y por lo tanto, puede relacionarse con la función de Green. Para tener en cuenta la dirección temporal definimos

$$G(x,x',t,t') = T K(x',t';x,t),$$

(B.2)

en donde T es el operador que ordena el tiempo. La función de Green puede visualizarse físicamente como una función que correlaciona la acción externa  $A(x,t)$  a un sistema con la respuesta del mismo  $B(x',t')$  en cualquier otro punto del espacio-tiempo. En este caso, la función de Green causal se define por:

$$G_c \equiv \langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle_c = (2\pi/i\hbar) \langle T A(t) B(t') \rangle$$

(B.3)

donde A y B son operadores de Heisenberg y el promedio  $\langle \dots \rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr}(e^{-\mathcal{H}/kT} \dots)$  es un promedio estadístico sobre un ensamble



gran canónico, en donde  $Z = \text{Tr}(e^{-\mathcal{H}/kT})$ . Frecuentemente uno está interesado en la respuesta de un sistema ante una perturbación, por lo tanto, es conveniente usar el esquema de interacción. En este esquema, tanto las funciones de onda como los operadores evolucionan en el tiempo. Las funciones de Green retardada y avanzada pueden definirse, en forma general, de la siguiente manera:

$$G_{\mathbf{R}} \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{\mathbf{R}} = (2\pi/i\hbar) \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] ]_{\eta} \rangle \quad (\text{B.4a})$$

$$G_{\mathbf{A}} \equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{\mathbf{A}} = (-2\pi/i\hbar) \theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] ]_{\eta} \rangle \quad (\text{B.4b})$$

en donde  $[A, B]_{\eta} \equiv AB - \eta BA$ , siendo  $\eta = +1$  o  $-1$  para bosones o fermiones, respectivamente, y  $\theta$  es la función de escalón unitaria.

En equilibrio termodinámico, las funciones de Green dependen de  $t$  y  $t'$  sólo a través de la diferencia  $t-t'$ . En este caso, sin pérdida de generalidad, se puede suponer que  $t' \equiv 0$  en las expresiones (B.3-4). Si derivamos ambos lados de las expresiones (B.3-4) con respecto a tiempo  $t$ , se encuentran las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green:

$$i\hbar(\partial/\partial t)\langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle = 2\pi\delta(t)\langle [A(t), B(0)] ]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A(t), \mathcal{H}(t)]; B(0) \rangle\rangle \quad \dots(\text{B.5})$$

puesto que  $(\partial/\partial t)\theta(t) = \delta(t)$ , y  $i\hbar(\partial/\partial t)A(t) = [A(t), \mathcal{H}(t)]$ . En general, la ecuación (B.5) no se puede resolver en forma exacta, puesto que el último término es una función de Green de orden superior. Sin embargo, el problema se simplifica cuando se trata de hamiltonianos del tipo de enlace fuerte

$$\mathcal{H}(t) = \sum_i \varepsilon(i) a^{\dagger}(i, t) a(i, t) + \sum_{i,j} W(i, j) a^{\dagger}(i, t) a(j, t). \quad (\text{B.6})$$

(siendo  $a^\dagger$  y  $a$ , respectivamente, operadores de creación y aniquilación de una excitación elemental en sólidos). Consideremos funciones de Green de la forma

$$G(i, j, t) = \langle \langle a(i, t); a^\dagger(j, 0) \rangle \rangle, \quad (B.7)$$

en este caso, la ecuación de movimiento (B.5) se reduce a

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G(i, j, t) = 2\pi\delta(t) \langle [a(i, t), a^\dagger(j, 0)]_\eta \rangle + \varepsilon(i) G(i, j, t) + \sum_l W(i, l) G(l, j, t). \quad (B.8)$$

puesto que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a(i, t) = [a(i, t), \mathcal{H}(t)] = \varepsilon(i) a(i, t) + \sum_l W(i, l) a(l, t). \quad \dots(B.9)$$

En la ecuación (B.8) el conmutador es  $[a(i, t), a^\dagger(j, 0)]_\eta = \delta_{ij}$ . Tomando la transformada de Fourier

$$G(i, j, t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E/\hbar)t} G(i, j, E) dE \quad (B.10)$$

y teniendo en cuenta que

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E/\hbar)t} dE, \quad (B.11)$$

se tiene que la ecuación (B.8) puede reescribirse como:

$$E G(i, j, E) = \delta_{ij} + \varepsilon(i) G(i, j, E) + \sum_l W(i, l) G(l, j, E). \quad (B.12)$$

La ecuación (B.12) se escribe simbólicamente, en forma matricial,

como:

$$(E I - \mathcal{K}) G = I. \quad (\text{B.13})$$

Es decir, como una ecuación de Schrödinger inhomogénea. Aquí  $I$  es la matriz idéntica. La ecuación (B.13) se conoce como la ecuación de movimiento de Dyson para la función de Green en sistemas estacionarios.

Supongamos que los vectores  $|n\rangle$  forman un conjunto completo de eigen-funciones de  $\mathcal{K}$  y que  $E = \Sigma + i\epsilon$ , entonces la ecuación (B.13) está dada por:

$$G = \frac{1}{E - \mathcal{K}} \sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{E - E_n} \quad (\text{B.14})$$

en donde  $\mathcal{K} |n\rangle = E_n |n\rangle$  y  $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ . Nótese que  $G$  es diagonal en la representación en que  $\mathcal{K}$  es diagonal. Considerando la relación

$$\frac{1}{\Sigma - E_n + i\epsilon} = P \left\{ \frac{1}{\Sigma - E_n} \right\} - i\pi \delta(\Sigma - E_n) \quad (\text{B.15})$$

(siendo  $\epsilon \rightarrow 0^+$  y  $P$  la parte principal de la integral), se tiene que la densidad de estados  $\rho(\Sigma)$  está relacionada con la función de Green de la siguiente forma:

$$\rho(\Sigma) \equiv \sum_n \delta(\Sigma - E_n) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_n \frac{1}{\Sigma - E_n + i\epsilon} \right\} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \text{Tr } G \right\}. \quad \text{.....(B.16)}$$

La última igualdad en la ecuación (B.16) nos permite calcular la densidad de estados en cualquier representación, puesto que la traza es invariante ante transformaciones canónicas.

En general, usando las relaciones (B.14) y (B.15) se tiene que los elementos de matriz de la función de Green en cualquier representación  $|i\rangle$  están dados por:

$$G_{ij}(E) = P \left\{ \sum_n \frac{\langle i|n\rangle\langle n|j\rangle}{E - E_n} \right\} - i\pi \sum_n \delta(E - E_n) \langle i|n\rangle\langle n|j\rangle, \quad (\text{B.17})$$

consecuentemente,

$$\int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \{G_{ij}(E)\} dE = -\pi \sum_{E_n < E_F} c_i(E_n) c_j^*(E_n), \quad (\text{B.18})$$

en donde los coeficientes  $c_i(E_n)$  están dados por:

$$|n\rangle = \sum_i c_i(E_n) |i\rangle. \quad (\text{B.19})$$

Por otro lado, sabemos que la matriz de densidad electrónica se define como:

$$P_{ij} = 2 \sum_{E_n < E_F} c_i(E_n) c_j^*(E_n). \quad (\text{B.20})$$

(donde el factor 2 aparece por el espín de los electrones). Es decir,

$$P_{ij} = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im} \{G_{ij}(E)\} dE. \quad (\text{B.21})$$

Asimismo, la energía total del sistema  $E$  se puede expresar como:

$$E = \sum_{E_n < E_F} \langle n | \mathcal{X} | n \rangle = \sum_{E_n < E_F} \sum_l \sum_j c_l(E_n) c_j(E_n^*) \langle j | \mathcal{X} | l \rangle = \sum_l \sum_j P_{lj} \mathcal{X}_{jl} \quad (\text{B.22})$$

por lo tanto, dicho de otra manera:

$$E = \text{Tr} (P \mathcal{X}). \quad (\text{B.23})$$

Por último, las funciones de Correlación  $\mathcal{F}_{AB}(t, t')$  se definen como:

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle, \quad (\text{B.24})$$

en donde A y B son dos operadores de Heisenberg arbitrarios. Se puede demostrar (Elliott, Krumhansl y Leath, 1974), que la transformada de Fourier de la función de correlación está dada, a través de la función de Green retardada, de la siguiente forma:

$$\mathcal{F}_{AB}(\omega) = - (\hbar/\pi) \exp(\hbar\omega/k_B T) [\exp(\hbar\omega/k_B T) - \eta]^{-1} \text{Im}[G_{AB}(\hbar\omega)]. \quad (\text{B.25})$$

En resumen, hemos discutido algunas de las propiedades de la función de Green. Una discusión extensa sobre la aplicación de las funciones de Green en la Física del Estado Sólido, se puede encontrar en el artículo de Zubarev (1960) y en el libro de Economou (1983).

### C. Mapeo de Cristales Tridimensionales a Cadenas Lineales

Supongamos que se tiene un cristal y que uno se interesa por alguna propiedad particular del cristal, la cual depende solamente de interacciones entre pares de sitios  $(i,j)$ . En general, uno puede imaginar que toda la información física de interés está contenida en una matriz  $W(i,j)$ . Entonces, la función de Green asociada a  $W$  obedece la siguiente ecuación matricial:

$$W \cdot G = I \quad (C.1)$$

en donde  $I$  es la matriz identidad de dimensión  $N \times N$ , siendo  $N$  el número de grados de libertad multiplicado por el número de sitios en el cristal. El significado físico de la  $W$  puede ser muy variado, puede representar la matriz de conectividad (que da la estructura cristalógrafa del sólido), o bien, las interacciones elásticas entre átomos, las integrales de traslape entre funciones de onda electrónicas, o las integrales de salto de otras excitaciones, etc..

Si los valores de los elementos de la matriz  $W(i,j)$  no dependen de las posiciones particulares del par  $(i,j)$ , sino solamente depende de las posiciones relativas entre los sitios  $i$  y  $j$  (es decir, existe simetría traslacional), se puede aplicar la transformada de Fourier a la ecuación (C.1) y resolverla en el espacio recíproco. En el caso en que se pierda la invariancia traslacional en una de las direcciones cristalógraficas, obviamente no se puede aplicar la transformada de Fourier tridimensional a la ecuación (C.1). Sin embargo, en este caso todavía se puede definir un espacio recíproco  $k$  bidimensional en las direcciones que retienen la simetría traslacional de la siguiente forma

$$G_{\mathbf{k}}(n, n') = \frac{1}{L} \sum_l \sum_{l'} G(l(n), l'(n')) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l(n) - \mathbf{R}_{l'}(n'))} \quad (\text{C.2})$$

en donde  $\mathbf{R}_l(n)$  es la posición de equilibrio de un átomo particular  $l$  en el plano  $n$  y  $L$  es el número de átomos del plano, y  $\mathbf{k}$  es un vector en la zona de Brillouin bidimensional. En esta notación, la ecuación matricial (C.1) está dada por

$$\sum_{n'} \sum_{l'} W(l(n), l'(n')) G(l'(n'), l(n)) = \delta_{n, n'} \delta_{l, l'} \quad (\text{C.3})$$

y aplicando la transformada de Fourier (C.2) se tiene que

$$\frac{1}{L} \sum_{n'} \sum_{l'} \sum_l W(l(n), l'(n')) G(l'(n'), l(n)) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l(n) - \mathbf{R}_{l'}(n'))} = \delta_{n, n'} \quad (\text{C.4})$$

Como  $W(l(n), l'(n')) = W(\mathbf{R}_l(n) - \mathbf{R}_{l'}(n')) \equiv W(n, n', \mathbf{R}_l)$ , siendo  $\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}$ , entonces la ecuación (C.4) puede escribirse como

$$\frac{1}{L} \sum_{n'} \sum_{l'} \sum_l G(l'(n'), l(n)) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'}(n') - \mathbf{R}_l(n))} \cdot \sum_l W(n, n', l) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} = \delta_{n, n'} \quad (\text{C.5})$$

Es decir

$$\sum_{n'} W_{\mathbf{k}}(n, n') G_{\mathbf{k}}(n', n) = \delta_{n, n'} \quad (\text{C.6})$$

en donde  $W_{\mathbf{k}}(n, n') = \sum_l W(n, n', l) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}$ . Nótese que la ecuación (C.6) es una ecuación de movimiento unidimensional para cada  $\mathbf{k}$  dada.

Resumiendo, lo que hemos hecho es descomponer el problema tridimensional en un problema en que las dos primeras dimensiones se tratan en el espacio  $k$  y la última se estudia en el espacio real, cuando el cristal que interesa estudiar pierde la simetría traslacional en sólo una de sus direcciones. Este mapeo ha sido muy útil en el pasado para tratar problemas de electrones (Falicov y Yndurain, 1975) y otras excitaciones (Carrico, Elliott y Barrio, 1986), cuando existen interfaces o superficies planas que rompen la simetría del cristal. Se puede notar que este mapeo es totalmente general y se le puede utilizar para tratar prácticamente todos los cristales y todos los tipos de interacciones, siempre y cuando la matriz  $W$  dependa exclusivamente de las posiciones relativas entre los sitios.



## REFERENCIAS

- Abrahams E., P.W. Anderson, D.C. Licciardello, y T.V. Rarakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673(1979).
- Alben R., D. Weaire, J.E. Smith Jr., y M.H. Brodsky, *Phys. Rev. B* **11**, 2271(1975).
- Anderson P.W., *Phys. Rev.* **109**, 1492(1958).
- Bejema K., y R. Merlin, *Phys. Rev. B* **36**, 4555(1987).
- Bardeen J., L.N. Cooper, y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175(1957).
- Barrio R.A., y M. del Castillo-Mussot, *Solid State Commun.* **65**, 775(1988).
- Barrio R.A., C. Wang, J. Tagüña-Martínez, D. Ríos-Jara, T. Akachi, y R. Escudero, *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 99*, 801(1988).
- Barrio R.A., Chumin Wang y J. Tagüña, *Rev. Mex. Física* **34**, 407(1988).
- Barrio R.A., y Chumin Wang, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2197(1989a).
- Barrio R.A., y Chumin Wang, en proceso de publicación (1989b).
- Bell R.J., y D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **9**, 2955(1976).
- Besicovitch A.S., *Almost Periodic Functions* (Cambridge Press, London, 1932).
- Bloch F., *Z. Physik* **52**, 555(1928).
- Bohr H., *Acta Math.* **45**, 29(1924); **46**, 101(1925); **47**, 237(1926).
- Borland R.E., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **274**, 529(1963).
- Born M., *Ann. Phys. (Leipz.)* **44**, 605(1914).
- Bragg W.L., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 43(1912).
- Brillouin L., *Ann. Phys. (Paris)* **17**, 88(1922).
- Cabib D. y T.A. Kaplan, *AIP Conf. Proc.* **10**, 1504(1973).
- Cardona M. (editor), *Light Scattering in Solids I Topics Appl. Phys. Vol 8* (Springer-Verlag, Berlin, 1975).
- Cardona M., y G. Güntherodt (editors), *Light Scattering in Solids II Topics Appl. Phys. Vol 50* (Springer-Verlag, Berlin,

1982):

- Carrico A.S., R.J. Elliot y R.A. Barrio, *J. Phys. C* **10**, 1113(1986).
- Colvard C., T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, y A.C. Gossard, *Phys. Rev. B* **31**, 2080(1985).
- Comes R., M. Lambert, H. Launois, y H.R. Zeller, *Phys. Rev. B* **8**, 571(1973).
- Das Sarma S., A. Kobayashi y R. E. Prange, *Phys. Rev. B* **34**, 5309(1986).
- Davidov A.S., *Teoría del Sólido* (Editorial Mir, Moscú, 1981).
- Delyon F., Y.-E. Lévy, y B. Souillard, *Phys. Rev. Lett.* **55** 618(1985).
- Delyon F., y D. Petritis, *Commun. Math. Phys.* **103**, 441(1986).
- Devreese J.T., R.P. Evnard, y V.E. van Doren (Editores), *Nightly Conducting One Dimensional Solids* (Plenum Press, New York y London, 1975).
- Döhler G.H., *Scientific American*, Nov. 144(1983).
- Drude P., *Ann. Physik* **1**, 566(1900).
- Dulling G., y J.L.T. Waugh, en *Lattice Dynamics*, editado por R.F. Wallis (Pergamon, New York, 1965), p. 19.
- Economou E.N., *Green's Functions in Quantum Physics*, (Springer Series en Solid-State Sciences, Vol. 7, Segunda Edición, 1983).
- Elliott R.J., J.A. Krumhansl, y P.L. Leath, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 465(1974).
- Falicov L.M., F. Yndurain, *J. Phys. C* **8**, 147(1975).
- Fawcett E., *Rev. Mod. Phys.* **60**, 209(1988).
- Fleming R.M., *Proceedings of the Seventh Winter Meeting on Low Temperature Physics* (IIM, México, 1986) p. 50.
- Fork V., *Z. Physik* **61**, 126(1930).
- Fujita M., y K. Machida, *Solid State Commun.* **50**, 61(1986).
- Haken H., *Quantum Field Theory of Solids an introduction* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976).
- Hirsch J.E., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2327(1984).

- Hubbard J., Proc. Roy. Soc. **A276**, 238(1963).
- Inman F., y C. Miller, *Contemporary Physics* (Macmillan, 1975).
- Kittel C., *Introduction to Solid State Physics 5th edition* (John Wiley & Sons, Inc., 1976).
- Kohmoto M., L.P. Kadanoff, y C. Tang, Phys. Rev. Lett. **50**, 1870(1983).
- Kohmoto M., y Y.Oono, Phys. Lett. **102A**, 145(1984).
- Kohmoto M., y J.R. Banavar, Phys. Rev. B **34**, 563(1986).
- Kohmoto M., B. Sutherland, y C. Tang, Phys. Rev. B **35**, 1020(1987).
- Kronig R.L., y W.G. Penney, Proc. Roy. Soc. **A130**, 499(1931).
- Kunc K., y R.M. Martin, en *Proceedings of the Sixteenth International Conference on the Physics of Semiconductors, Montpellier, France, 1982*, Editado por M. Averous (North-Holland, Amsterdam, 1983), p. 511.
- Landau L.D. y E.M. Lifschitz, *Classical Field Theory* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1962).
- Landsberg G., y L. Mandelstam, Naturwiss. **16**, 57(1928).
- Laughlin R.B., y J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **16**, 2942(1977).
- Levine D., y P.J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. **53**, 2477(1984).
- Lieb E.H., y D.C. Mattis (Editors.), *Mathematical Physics in One Dimension Exactly Soluble Models of Interacting Particles* (Academic Press, New York, 1966).
- Liu Y., R. Riklund, Phys. Rev. B **35**, 6034(1987).
- Lu J.P., T. Odagaki y J.L. Birman, Phys Rev B **33**, 4809(1986).
- Ma, S.-K., Rev. Mod. Phys. **45**, 589(1973).
- Machida K., y M. Nakano, Phys. Rev. B **34**, 5073(1986).
- MacKinnon A., y B. Kramer, Z. Phys. B **53**, 1(1983).
- Martin R., y F.L. Galeener, Phys. Rev. B **23**, 3871(1981).
- Matsuda H., Prog. Theor. Phys., Suppl. **23**, 23(1962).
- Mattheis L.F., Phys. Rev. Lett. **58**, 1028(1987).
- Merlin R., K. Bajema, R. Clarke, F.-Y. Juang, y P.K. Bhattacharya, Phys. Rev. Lett. **55**, 1768(1985).
- Mott N.F., y W.D. Twose, Adv. Phys. **10**, 107(1961).

- Mookerjee A., y V.A. Singh, Phys. Rev. B **34**, 7433(1986).
- Niu Q., y F. Nori, Phys. Rev. Lett. **57**, 2057(1986).
- Nori F., y J.P. Rodriguez, Phys. Rev. B **34**, 2207(1986).
- Overhauser A.W., Phys. Rev. **128**, 1437(1962).
- Parmenter R.H., Phys. Rev. Lett. **59**, 923(1987).
- Peierls R.E., *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, 1955), p. 108.
- Penrose R., Bull. Inst. Math. Appl. **10**, 266(1974).
- Pettifor D.G., y D.L. Weaire, *The Recursion Method and Its Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- Pines D., *Elementary Excitations in Solids* (W.A. Benjamin Inc., New York, 1963).
- Raman C.V., Ind. J. Phys. **2**, 387(1928).
- Romero M.V., J. Math. Phys. **12**, 552(1971).
- Shechtman D., I. Blech, D. Gratias, y J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951(1984).
- Shuker R., y R.W. Gammon, en *Light Scattering in Solids* editado por M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1971).
- Slough C.G., W.W. McNairy, R.V. Coleman, B. Drake, y P.K. Hansma, Phys. Rev. B **34**, 994(1986).
- Smekal A., Naturwiss. **11**, 873(1923).
- Smith J.E., Jr., et al., Phys. Rev. Lett. **26**, 642(1971).
- Su W.P., J.R. Schrieffer y A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698(1979).
- Su W.P. y J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. **46**, 738(1981).
- Tagüeña J., *La Física Contemporánea* (Editorial UNAM, 1983).
- Thouless D.J., Phys. Rep. **13**, 93(1974).
- Todd J., R. Merlin, R. Clarke, K.M. Mohanty, y J.D. Axe, Phys. Rev. Lett. **57**, 1157(1986).
- Torres V.J.B., y A.M. Stoneham (Editores), *Handbook of Interatomic Potentials Vol III* (Harwell Lab., Oxford, 1985).
- Tung R.T., L.R. Dawson, y R.L. Gunshor (Editores), *Epitaxy of Semiconductor Layered Structures* Materials Research Society

Symposium Proceedings Vol. 102 (Pennsylvania, 1988).

- Vergés J.A., L. Brey, E. Louis, y C. Tejedor, Phys. Rev. B **35**, 5270(1987).
- Villaseñor-González P., F. Mejía-Lira y J.L. Morán-López, Solid State Commun. **66**, 1127(1988).
- Wang Chumin, y R.A. Barrio, Phys. Rev. Lett. **61**, 191(1988).
- Wang Chumin, y R.A. Barrio, en proceso de publicación (1989).
- Wannier G., Phys. Rev. **52**, 191(1937).
- Zia R.K.P., and W.J. Dallas, J. Phys. A **18**, L341(1985).
- Ziman J.M., *Models of Disorder* (Cambridge University Press, London, 1979).
- Zubarev D.N., Usp. Fiz. Nauk **71**, 71(1960); Soviet Phys. Uspekhi **3**, 320(1960).