

32  
ZEJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**APAREAMIENTO ELECTRONICO EN  
REDES TRIANGULARES**

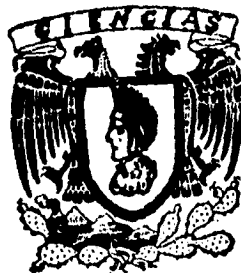
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

P R E S E N T A :

**LUIS ANTONIO PEREZ LOPEZ**



MEXICO, D. F.

1995

**FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE**

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) Luis Antonio Pérez López

con número de cuenta 8637533-1 con el Título: \_\_\_\_\_

"Apareamiento Electrónico en Redes Triangulares"

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
Dr.	Oracio	Navarro Chávez	
Director de Tesis	Dr.	Alipio Gustavo Calles Martínez	
Dr.	Carlos	Ruiz Mejía	
Dr.	Tatsuo	Akachi Miyazaki	
Suplente	Dra.	Julia Tagüeña Farga	
Suplente			

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Oracio Navarro Chávez el haber sugerido y guiado el presente trabajo, así como al Dr. Chumin Wang Chen por sus comentarios y sugerencias durante el desarrollo de éste.

También deseo agradecer a los Doctores Tatsuo Akachi Miyazaki, Alipio Gustavo Calles Martínez, Carlos Ruiz Mejía y Julia Tagüeña Parga por la revisión y las correcciones hechas al texto, las cuales contribuyeron a mejorarlo.

Mi reconocimiento al Dr. Jesús Heiras Aguirre por su apoyo durante mi estancia de servicio social en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Agradezco, finalmente, al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme el uso de sus instalaciones durante la elaboración de la tesis, así como al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico de la UNAM por permitirme la supercomputadora Cray YMP4/464 para realizar cálculos numéricos.

**Parte de esta tesis ha sido publicada de la siguiente forma:**

- 1) C. Wang C., O. Navarro O., R. Oviedo-Roa y L. A. Pérez,  
"Two- and Three-Body Correlation in Dilute Hubbard Systems",  
*Physica B - Condensed Matter*, **199 & 200**, 361(1994).
- 2) O. Navarro O., L. A. Pérez y C. Wang,  
"Attractive Hubbard Pairing in a Triangular Lattice",  
Aceptado para su publicación en *Physica C*.

# Contenido

<b>Resumen.</b>	<b>1</b>
<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>1 Electrones en Redes Periódicas</b>	<b>3</b>
1.1 Cristales . . . . .	3
1.2 La ecuación de Schrödinger para electrones en un potencial periódico . . . . .	4
1.3 Red Recíproca y Reflexiones de Bragg . . . . .	5
1.4 Teorema de Bloch . . . . .	8
1.5 Funciones de Wannier . . . . .	13
1.6 Modelo de Amarre Fuerte . . . . .	14
1.7 Estados Extendidos y Estados Localizados . . . . .	24
<b>2 Apareamiento Electrónico en el Espacio K</b>	<b>27</b>
2.1 Interacción Electrón-Electrón . . . . .	27
2.2 Modelo de Hubbard . . . . .	30
2.3 Apareamiento de Electrones . . . . .	34
2.4 Estudio del Apareamiento Electrónico en el Espacio $K$ . . . . .	36
<b>3 Apareamiento Electrónico en el Espacio Real</b>	<b>44</b>

3.1	Espacio de Estados y su mapeo . . . . .	44
3.2	Apareamiento en la Red Triangular . . . . .	50
3.3	Comparación entre la Red Triangular y las Redes Lineal y Cuadrada . . . .	62
	<b>Conclusiones.</b>	<b>67</b>
	<b>A Técnica de la Función de Green.</b>	<b>69</b>
	<b>B Método de Proyección.</b>	<b>73</b>
	<b>C Apareamiento Electrónico en la Cadena Lineal y en la Red Cuadrada.</b>	<b>75</b>
	<b>Bibliografía.</b>	<b>84</b>

## Resumen

En el presente trabajo, se lleva a cabo un estudio del apareamiento tanto para electrones como para huecos en una red triangular, usando para ello el hamiltoniano de Hubbard extendido así como el método del mapeo. Dicho apareamiento se analiza a través de la energía de amarre de los pares, la longitud de coherencia y el diagrama de fase entre el estado no apareado y el estado apareado. Los cálculos se hacen para dos electrones así como para dos huecos tanto con espín total cero (singlete) como con espín total uno (triplete). Finalmente, los resultados se comparan con los obtenidos para una red lineal y una red cuadrada.



# Introducción

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura de transición (Bednorz y Müller, 1986), ha dado lugar a una intensa investigación, tanto de los sistemas de baja dimensión como de la correlación electrónica en los sólidos (Pickett, 1989), ya que se cree que estos materiales son producto de la bidimensionalidad del sistema. Los sistemas de baja dimensión se han estudiado por su simplicidad matemática y por su utilidad como límites analíticos de los sistemas tridimensionales (Lieb y Mattis, 1966). Estos sistemas han despertado, recientemente, el interés de muchos físicos debido a sus propiedades peculiares. En primer lugar, los sistemas de baja dimensión son inestables ante perturbaciones, ya que tienen un número reducido de primeros vecinos y en consecuencia se presentan las inestabilidades de Peierls (Wang, 1988). Asimismo, las propiedades de transporte son muy distintas debido a la localización de las excitaciones.

Por otro lado, la correlación electrónica en los sólidos es un problema de gran interés y de suma complejidad. Dentro de este campo de investigación destaca el estudio de la formación local de pares de electrones, ya que se cree que es relevante para explicar una variedad de fenómenos tales como las propiedades no convencionales en los materiales superconductores cerámicos (Micnas *et al.* 1988, 1990), la existencia de ondas de densidad de carga en sistemas con bandas angostas (Iouov *et al.* 1975, Micnas *et al.* 1984), la conductividad en polímeros (Chung *et al.* 1984) y la superconductividad debida a fermiones pesados (Raminger *et al.* 1984), por mencionar algunas. Los pares de electrones pueden formarse en sistemas de bandas angostas debido a una interacción efectiva atractiva de corto alcance, la cual puede explicarse a través de mecanismos microscópicos tales como el acoplamiento de electrones a modos fonónicos locales o bien a grados internos de libertad como lo son los excitones, plasmones u otros subsistemas electrónicos (Micnas *et al.* 1990).

Una de las formas más simples y generales de estudiar la formación local de pares, es a través del hamiltoniano de Hubbard (Hubbard, 1963), puesto que este hamiltoniano incluye implícitamente los efectos de todo tipo de interacciones electrónicas por medio de sus parámetros. Cabe mencionar que dicho hamiltoniano considera sólo la interacción entre dos electrones que se encuentran en el mismo sitio, como una primera aproximación de la situación real del sistema. Asimismo, es importante recalcar que existen resultados rigurosos para los sistemas de una dimensión (Lieb y Wu, 1968) y de dimensión infinita (Metzner y Vollhardt, 1989); pero, desafortunadamente, aún para este modelo tan simple no existe solución exacta en forma general. Cabe señalar que, en algunos casos, se debe incluir una interacción a primeros vecinos con el fin de considerar ciertas propiedades observadas en algunos materiales como el  $Ti_4O_7$  y  $Ti_{4-x}V_xO_7$ , lo cual da lugar al modelo de Hubbard extendido (Micnas *et al.* 1990).

Recientemente, el modelo de Hubbard ha sido intensamente estudiado utilizando diferentes aproximaciones pero la gran mayoría de los estudios se han llevado a cabo para redes bipartitas. En este tipo de redes se ha encontrado que, usando el hamiltoniano de

Hubbard, el comportamiento de electrones es idéntico al de huecos (Long, 1991). Sin embargo, la situación para redes no bipartitas es diferente, por lo que algunas características encontradas para la red cuadrada, por ejemplo, son distintas para la red triangular, como resultado de la frustración de estados que presentan este tipo de redes.

Con esto en mente, en la presente tesis se realiza, a partir del hamiltoniano de Hubbard extendido, un estudio de la formación local de pares de partículas en una red triangular, por medio del método del espacio de estados y su mapeo. Dicho método consiste en mapear el problema de Hubbard para un sistema de muchos cuerpos, a un problema equivalente de un solo cuerpo con un hamiltoniano de amarre fuerte pero en un espacio de mayor dimensión, donde el problema se puede resolver de manera exacta.

El estudio se ha llevado a cabo tanto para el problema de dos electrones como para el de dos huecos. En ambos casos se consideran espín total cero (singulete) así como espín total uno (triplete), y se calcula la energía de amarre y la longitud de coherencia para los diferentes valores que toman los parámetros del hamiltoniano de Hubbard extendido.

La presente tesis está organizada de la siguiente forma: En el primer capítulo se revisan algunos conceptos básicos de la teoría cuántica de electrones en sistemas cristalinos y se introduce el modelo de amarre fuerte con el fin de dar un marco general a nuestro problema.

En el segundo capítulo se introduce el hamiltoniano de Hubbard extendido, se revisan algunos mecanismos microscópicos que pueden dar lugar a la formación local de pares y se discute la solución analítica en el espacio  $K$  del hamiltoniano de Hubbard extendido para dos partículas.

En el tercer y último capítulo se presenta el método del espacio de estados y su mapeo, el cual nos permite resolver en el espacio real, el hamiltoniano de Hubbard extendido para un sistema de pocos electrones. Asimismo, se presentan los resultados del estudio del apareamiento de dos partículas en la red triangular y se comparan estos resultados con los obtenidos para la cadena lineal y la red cuadrada.

# Capítulo 1

## Electrones en Redes Periódicas

### 1.1 Cristales

En los sólidos cristalinos existe un ordenamiento de átomos formando un arreglo periódico, el cual puede obtenerse por la repetición de un arreglo elemental, es decir, un cristal posee simetría traslacional. La periodicidad de la estructura de un cristal proporciona un cuadro conceptual simple y facilita la tarea de calcular y comprender sus propiedades físicas. El cristal perfecto no existe en la realidad, en el sentido estricto. Sin embargo, la mayoría de las propiedades físicas de muchos sólidos reales son similares a las del prototipo ideal, de manera que el estudio teórico de un cristal ideal da información muy valiosa con respecto al origen de tales propiedades.

La estructura de un cristal ideal puede describirse en términos de una red de puntos en el espacio junto con un grupo de átomos asociado a cada punto de la red. Este grupo de átomos se denomina base. Una red es un arreglo regular periódico de puntos y está definida (en tres dimensiones) por el conjunto de puntos

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

donde los  $n_i$  son números enteros. Los vectores  $\mathbf{a}_i$  son los vectores base de la red y no son únicos para una red dada. Por simplicidad se escogen los vectores base de menor longitud. Los paralelepípedos cuyos lados están definidos por los vectores  $\mathbf{a}_i$  forman las celdas primitivas de la red. Una celda primitiva es la unidad estructural más pequeña cuya repetición regular en el espacio da lugar a un cristal. Siempre hay un punto de la red por celda primitiva. Si la celda primitiva es un paralelepípedo con ocho puntos de la red en cada una de sus ocho esquinas, cada punto de la red es compartido por ocho celdas de tal forma que el número total de puntos en la celda es  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ . Más adelante se hará uso de una celda cuyo volumen es igual al de la celda primitiva pero que está construida

de manera distinta. Para construirla se coloca un punto de la red en el centro de la celda. Las superficies de la nueva celda se determinan trazando líneas que unen el punto de la red con todos sus vecinos más cercanos y dibujando planos perpendiculares en el punto medio de estas líneas. A la celda así construida se le llama celda de Wigner-Seitz y tiene la propiedad de ser invariante bajo todas las operaciones de simetría que dejan fijo al punto central de la celda. Cabe señalar que las simetrías que posee la celda de Wigner-Seitz no son necesariamente las mismas que posee el cristal real ya que el arreglo de átomos en esta celda puede limitar estas simetrías.

Todas las operaciones que dejan a un cristal ideal invariante forman un grupo en el sentido matemático al cual se le denomina grupo espacial del cristal. Estas operaciones incluyen, además de las traslaciones  $T_{\mathbf{R}_n}$  por un vector  $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ , rotaciones y reflexiones (rotaciones impropias). Todas estas operaciones de simetría pueden ser descritas por una transformación ortogonal de la siguiente forma  $\mathbf{r}' = \alpha\mathbf{r} + \mathbf{a}$  donde  $\alpha$  es una rotación (propia o impropia) y  $\mathbf{a}$  es una traslación. Todas las traslaciones forman un subgrupo del grupo espacial del cristal.

## 1.2 La ecuación de Schrödinger para electrones en un potencial periódico

La ecuación de Schrödinger suele ser el punto de partida para muchos de los cálculos de las propiedades de un sólido. El hamiltoniano que describe a un sólido debe contener la energía cinética de todas las partículas que componen al sistema, así como sus energías de interacción. Dentro de una buena aproximación, las propiedades de un sólido pueden separarse en propiedades electrónicas y propiedades dinámicas de la red (Ibach y Lüth, 1991). Esta aproximación, llamada adiabática, está basada en el siguiente argumento: la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones por lo que los iones sólo pueden responder de manera muy lenta a un cambio en la configuración de los electrones mientras que éstos responden casi instantáneamente a un cambio en las posiciones de los iones. En lo que respecta al movimiento de los electrones, es únicamente la configuración instantánea de los iones la que tiene interés. Así, dentro de la aproximación adiabática, es posible estudiar el movimiento de los electrones en el potencial estático producido por los iones. La dificultad radica en la interacción entre los electrones. Sin embargo, la aproximación de Hartree-Fock (Kittel, 1963) permite reducir el problema de muchos electrones al problema de un solo electrón en un potencial efectivo. Este potencial efectivo consiste en el potencial producido por los iones en sus posiciones de equilibrio más un potencial promedio aportado por todos los demás electrones y que contiene los promedios de las interacciones coulombiana y de intercambio. Así, la ecuación de Schrödinger en la aproximación de un solo electrón puede escribirse como:

$$H\psi(\mathbf{r}) \equiv \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

donde  $V(\mathbf{r})$  es el potencial efectivo para un electrón,  $\hbar$  la constante de Planck sobre  $2\pi$ ,  $m$  la masa del electrón y  $E$  su energía.

En la aproximación en la cual los iones permanecen fijos en sus posiciones de equilibrio, la parte del potencial debida a los iones situados en una red periódica es claramente invariante bajo todas las operaciones del grupo espacial del cristal. Esto también es cierto para el término de interacción de la aproximación de Hartree-Pock (Madelung, 1978). Por consiguiente el hamiltoniano de la Ec. (1.2) es invariante bajo las operaciones del grupo espacial del cristal dado. Las propiedades de simetría del hamiltoniano proporcionan información sobre la estructura de las posibles soluciones (funciones propias y valores propios) de la Ec. (1.2) (Altmann, 1991).

### 1.3 Red Recíproca y Reflexiones de Bragg

Antes de buscar las soluciones de la Ec. (1.2), consideremos la dispersión de electrones por una red periódica, fenómeno conocido como reflexión de Bragg y cuya discusión conducirá al importante concepto de las zonas de Brillouin. Para esta discusión es necesario introducir el concepto de red recíproca. Con este fin analicemos la expansión en una serie de Fourier de una función  $V(\mathbf{r})$  que tenga la periodicidad de la red de un cristal dado ( $V(\mathbf{r})$  puede ser el potencial efectivo del cristal, por ejemplo):

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_l} V_{\mathbf{G}_l} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}}.$$

Con el fin de preservar la invariancia traslacional de  $V(\mathbf{r})$  con respecto a los vectores  $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , debemos pedir que

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \sum_{\mathbf{G}_l} V_{\mathbf{G}_l} e^{i\mathbf{G}_l \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)} = \sum_{\mathbf{G}_l} V_{\mathbf{G}_l} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} = V(\mathbf{r}).$$

Lo anterior se cumple si

$$e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{R}_n} = 1,$$

o bien

$$\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m, \quad (1.3)$$

donde  $m$  es un entero. Ahora descompongamos  $\mathbf{G}_l$  en términos de una base (todavía no determinada) de vectores

$$\mathbf{G}_l = l_1 \mathbf{g}_1 + l_2 \mathbf{g}_2 + l_3 \mathbf{g}_3, \quad (1.4)$$

donde  $l_1, l_2$  y  $l_3$  son enteros.

La condición (1.3) implica que, en el caso  $n_2 = n_3 = 0$ ,  $(l_1 \mathbf{g}_1 + l_2 \mathbf{g}_2 + l_3 \mathbf{g}_3) \cdot n_1 \mathbf{a}_1 = 2\pi m$ . Para cualquier  $n_1$  dado esto se cumple si  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$  y  $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{g}_3 \cdot \mathbf{a}_1 = 0$ . En general este requerimiento se expresa como

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (1.5)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker. El conjunto de vectores base  $\mathbf{g}_i$  así definidos generan la red recíproca. Para cada red de puntos hay una única red recíproca correspondiente. Ahora bien, de la Ec. (1.5) se sigue que  $\mathbf{g}_i$  forma un ángulo recto con los vectores  $\mathbf{a}_j$  y  $\mathbf{a}_k$ , es decir,  $\mathbf{g}_i = c \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k$  por lo que  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g}_i = c \mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k) = 2\pi$ , de donde se tiene que:

$$\mathbf{g}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}, \quad \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{\mathbf{g}_j \times \mathbf{g}_k}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j \times \mathbf{g}_k} \quad (1.6)$$

A partir de las Ecs. (1.1), (1.4) y (1.5) se encuentra que

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{G}_l = 2\pi(l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3) = 2\pi N, \quad (1.7)$$

donde  $N$  es un entero. Todos los  $\mathbf{R}_n$  que, para un  $\mathbf{G}_l$  dado, satisfacen la ecuación anterior, yacen en un plano normal a  $\mathbf{G}_l$ . Así cada vector  $\mathbf{G}_l$  (definido por los enteros  $l_1, l_2$  y  $l_3$ ) puede utilizarse para indicar un conjunto de planos en la red definida por  $\mathbf{R}_n$ . Puesto que sólo la dirección de  $\mathbf{G}_l$  importa, los enteros  $l_i$  están definidos de manera única salvo un factor común. Si este factor se escoge de tal forma que los  $l_i$  tengan los valores enteros más pequeños posibles, entonces  $\mathbf{G}_l$  es (para la dirección dada) la traslación más corta en la red recíproca y a estos  $l_i$  se les denomina índices de Miller. Un plano con los índices de Miller  $(m_1, m_2, m_3)$  es intersectado por los ejes con direcciones  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  a las distancias  $N\mathbf{a}_1/m_1, N\mathbf{a}_2/m_2$  y  $N\mathbf{a}_3/m_3$  donde  $N$  es un entero.

Es sencillo demostrar que la longitud de un vector  $\mathbf{G}_l$  cumple con la siguiente relación

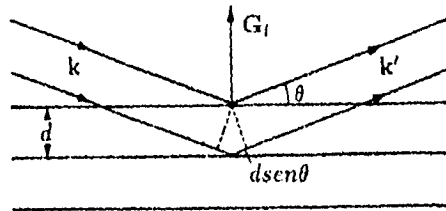


Figura 1.1: Reflexión de Bragg. De la izquierda una onda plana incide, la cual es reflejada por un conjunto de planos de la red definidos por el vector  $\mathbf{G}_l$ .

$$G_l = \frac{2\pi N}{d}, \quad (1.8)$$

donde  $N$  es un número entero y  $d$  es la distancia entre dos planos vecinos definidos por  $\mathbf{G}_l$ .

Haciendo uso de la Figura 1.1, analicemos el origen de la reflexión de Bragg. Consideremos un haz de electrones con vector de onda  $\mathbf{k}$ . La dirección de  $\mathbf{k}$  es la dirección de propagación del haz y su magnitud es  $k = 2\pi/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones. Este haz será reflejado por el conjunto de planos definido por el vector  $\mathbf{G}_l$  si la longitud del camino de dos rayos paralelos reflejados por planos adyacentes es un múltiplo entero de  $\lambda$ . De la construcción de la Figura 1.1 esto sucede si

$$2d \sin \theta = N\lambda, \quad (1.9)$$

donde  $N$  es un entero y  $d$  es la distancia entre planos adyacentes.

A partir de la Figura 1.1 y teniendo en cuenta la Ec. (1.8), puede verificarse que la relación (1.9) es equivalente a:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_l \quad (1.10)$$

o, puesto que  $k = k'$

$$k'^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_l)^2. \quad (1.11)$$

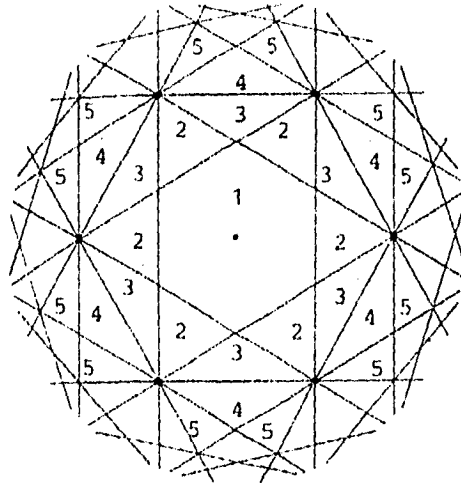


Figura 1.2: Zonas de Brillouin para la red triangular. La numeración indica la zona de Brillouin correspondiente.

Así, los electrones cuyo vector de onda satisface la Ec. (1.11), pueden ser dispersados por la reflexión de Bragg.

Hay una construcción muy simple que ilustra la relación (1.11). Para ver esto se coloca la red recíproca de los vectores  $G_i$  en el espacio asociado con el vector  $k$  (espacio  $K$ ). Si, comenzando con un punto de la red recíproca colocado en el origen del espacio  $K$ , se dibujan líneas que conectan este punto con todos los demás, los planos erigidos a la mitad de esta línea satisfacen la Ec. (1.11). Esta construcción ha sido llevada a cabo en la Figura 1.2 para una red triangular. A las zonas comprendidas entre estos planos se les conoce como zonas de Brillouin. La primera de estas zonas (primera zona de Brillouin) es una celda de Wigner-Seitz construida en el espacio recíproco. Todas las zonas de Brillouin tienen la misma área y pueden definirse de la siguiente manera:

La primera zona de Brillouin es el conjunto de puntos en el espacio  $K$  que pueden ser alcanzados desde el origen sin cruzar ningún plano de Bragg. La segunda zona de Brillouin es el conjunto de puntos que pueden ser alcanzados desde la primera zona cruzando un solo plano de Bragg. La zona de Brillouin  $(n + 1)$  es el conjunto de puntos que no se encuentran en la zona de Brillouin  $(n - 1)$  y que pueden alcanzarse desde la zona  $n$  cruzando un solo plano de Bragg (Ashcroft y Mermin, 1976).

## 1.4 Teorema de Bloch

Algunos resultados importantes pueden deducirse del hecho de que el hamiltoniano en la Ec. (1.2) es invariante bajo traslaciones. Para una formulación cuantitativa de esta



invariancia se asocia un operador  $T_{\mathbf{R}_l}$  con cada traslación  $\mathbf{R}_l$  a través de la ecuación  $T_{\mathbf{R}_l}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ . En un cristal infinito hay un número infinito de elementos del grupo de traslación. Sin embargo, si el cristal se limita a un volumen  $V$  con condiciones periódicas a la frontera, el grupo de traslación se hace finito y tiene el mismo número de elementos que puntos de la red hay en el volumen  $V$ . Este grupo es conmutativo por lo que todas sus representaciones irreducibles son unidimensionales (Davióv, 1981). Por consiguiente, los valores propios de los operadores de traslación son no degenerados (Altmann, 1991).

Aplicando el operador  $T_{\mathbf{R}_l}$  a la ecuación (1.2) obtenemos  $T_{\mathbf{R}_l}(H\psi) = T_{\mathbf{R}_l}(E\psi)$ , de donde se sigue que  $H(T_{\mathbf{R}_l}\psi) = E(T_{\mathbf{R}_l}\psi)$  ya que  $H$  es invariante bajo  $T_{\mathbf{R}_l}$ .

De esta manera todas las funciones  $T_{\mathbf{R}_l}\psi$  y  $\psi$  son simultáneamente funciones propias del hamiltoniano con el mismo valor propio  $E$ . Si  $E$  es no degenerado, es decir, tiene asociada una sola función propia  $\psi$ ,  $T_{\mathbf{R}_l}\psi$  debe ser, salvo un factor, igual a  $\psi$ . De la condición de normalización de la función de onda en el volumen  $V$  y de la igualdad

$$\int_V |T_{\mathbf{R}_l}\psi|^2 d^3r = \int_V |\psi|^2 d^3r$$

se sigue que este factor debe tener valor absoluto 1 :

$$T_{\mathbf{R}_l}\psi = \lambda^{(l)}\psi, \quad \text{con } |\lambda^{(l)}|^2 = 1. \quad (1.12)$$

De la Ec. (1.12) se puede observar que los  $\lambda^{(l)}$  son los valores propios del operador  $T_{\mathbf{R}_l}$ . Puesto que  $|\lambda^{(l)}|^2 = 1$ ,  $\lambda^{(l)}$  puede escribirse como  $\exp(i\alpha_l)$ . Como  $\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_m = \mathbf{R}_p$  se tiene también que  $T_{\mathbf{R}_l}T_{\mathbf{R}_m} = T_{\mathbf{R}_p}$  y  $\exp[i(\alpha_l + \alpha_m)] = \exp(i\alpha_p)$ , por lo que resulta apropiado escribir las  $\alpha_l$  como el producto punto de un vector  $\mathbf{k}$  común a todas las  $\alpha_l$  con sus vectores  $\mathbf{R}_l$  asociados:

$$\lambda^{(l)} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l). \quad (1.13)$$

Hasta ahora  $\mathbf{k}$  es un vector arbitrario con dimensiones de  $(\text{distancia})^{(-1)}$ .

Si  $E$  es  $f$  veces degenerada, es decir, el valor propio  $E$  tiene asociadas  $f$  funciones propias ortogonales  $\psi_s$  ( $s = 1, \dots, f$ ), la función que resulta de operar con  $T_{\mathbf{R}_l}$  sobre  $\psi_s$  puede representarse como una combinación lineal de todas las  $\psi_s$

$$T_{\mathbf{R}_l}\psi_s = \sum_{s'=1}^f \lambda_{ss'}^{(l)}\psi_{s'}. \quad (1.14)$$

Cada operador  $T_{\mathbf{R}_l}$  del grupo de traslación está asociado con una matriz  $\lambda_{ss'}^{(l)}$ , a través de la Ec. (1.14). Estas matrices satisfacen las mismas reglas de multiplicación de los

operadores  $T_{\mathbf{R}_l}$  (Madelung, 1978):

$$T_{\mathbf{R}_l} T_{\mathbf{R}_m} = T_{\mathbf{R}_n} \rightarrow \sum_{s'=1}^f \lambda_{s's}^{(l)} \lambda_{s's'}^{(m)} = \lambda_{s's}^{(n)}. \quad (1.15)$$

Por consiguiente las  $\lambda_{s's}$  también forman un grupo al que se le denomina una representación  $f$ -dimensional del grupo de traslación en la base de las funciones  $\psi_s$ . En vez de las  $f$  funciones propias  $\psi_s$ , por medio de combinaciones lineales se puede generar un nuevo conjunto de  $f$  funciones propias ortogonales las cuales forman una representación matricial equivalente. De la teoría de grupos se sabe que entre todas las representaciones equivalentes de un grupo abeliano siempre se puede encontrar una con matrices en forma diagonal:  $\Lambda_{s's'}^{(l)} = \Lambda_{s's}^{(l)} \delta_{s's'}$ . En esta nueva representación la ecuación (1.14) se puede reescribir como

$$T_{\mathbf{R}_l} \psi_s = \sum_{s'=1}^f \Lambda_{s's'}^{(l)} \psi_{s'} = \sum_{s'=1}^f \Lambda_{s's}^{(l)} \delta_{s's'} \psi_{s'} = \Lambda_{s's}^{(l)} \psi_s. \quad (1.16)$$

Con un argumento completamente similar al que precede a la Ec. (1.12), se puede concluir que  $|\Lambda_{s's}^{(l)}|^2 = 1$  y entonces podemos escribir  $|\Lambda_{s's}^{(l)}| = \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_l)$ . Por consiguiente para cada  $\psi$  hay siempre un vector  $\mathbf{k}$  de tal forma que, siendo  $\psi$  una función propia de  $T_{\mathbf{R}_l}$ , el valor propio correspondiente es  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)$ . De esta forma  $\psi$  está clasificada por este vector  $\mathbf{k}$ , esto es:  $\psi = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ .

A partir de las Ecs. (1.12) y (1.16), obtenemos el teorema de Bloch: Las soluciones no degeneradas de la ecuación de Schrödinger (Ec. (1.2)) y combinaciones lineales de las soluciones degeneradas escogidas adecuadamente, son simultáneamente funciones propias  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  del operador de traslación  $T_{\mathbf{R}_l}$  con valores propios  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ :

$$T_{\mathbf{R}_l} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.17)$$

Puesto que las  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  son también funciones propias del hamiltoniano, los valores propios  $E$  también dependen de  $\mathbf{k}$ , es decir:  $E = E(\mathbf{k})$ . Además para  $E$  degeneradas se tiene  $E(\mathbf{k}_s) = E(\mathbf{k}_{s'})$ .

Del teorema de Bloch se sigue que

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.18)$$

Lo cual implica que  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  siempre puede representarse por una función  $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  con la periodicidad de la red multiplicada por una onda plana  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ :

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.19)$$

Para ver esto, insertemos la expresión anterior en la Ec. (1.18) con lo que se obtiene, para el lado izquierdo,  $\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l))u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$  y, para el lado derecho,  $\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l))u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . Por lo tanto

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.20)$$

esto es,  $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  tiene la periodicidad de la red. Las  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  se denominan funciones de Bloch y los electrones descritos por ellas son llamados electrones de Bloch. Ahora supóngase que se establece una red periódica  $\mathbf{G}_l$  en el espacio asociado al vector  $\mathbf{k}$ . De la ecuación (1.3) se tiene que  $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{G}_m$  es un múltiplo entero de  $2\pi$  por lo que si se hace actuar  $T_{\mathbf{R}_l}$  sobre  $\psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r})$  se obtiene

$$T_{\mathbf{R}_l}\psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{R}_l)\psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)\psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r}) \quad (1.21)$$

De esta manera, a través del operador  $T_{\mathbf{R}_l}$ , no sólo una  $\mathbf{k}$  sino todas las  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$  están asociadas con una  $\psi(\mathbf{r})$ . Por otra parte ya se mencionó que los valores propios de los operadores de traslación son no degenerados por lo que se concluye que

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r}). \quad (1.22)$$

Este último resultado puede interpretarse como sigue. Al clasificar las soluciones de la ecuación de Schrödinger en términos del vector  $\mathbf{k}$ , los valores de  $\mathbf{k}$  en una celda de volumen mínimo son suficientes. Por lo general se elige como tal a la primera zona de Brillouin. Asimismo, la función  $E(\mathbf{k})$  puede limitarse a la primera zona de Brillouin. A esta representación de la función  $E(\mathbf{k})$  en el espacio  $K$  se le conoce como el esquema de la zona reducida.

Como ya se mencionó las condiciones a la frontera periódicas se introdujeron para hacer finito el grupo de traslaciones. El número de diferentes operadores de traslación es entonces igual al número de puntos de la red en el volumen principal  $V$ . De esta manera las dos traslaciones  $\mathbf{R}_l$  y  $\mathbf{R}_l + N_l\mathbf{a}_l$  (donde  $N_l\mathbf{a}_l$  es un vector que define una esquina del volumen  $V$ ) son idénticas. Esto significa que

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + N_l\mathbf{a}_l) = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Por consiguiente

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_l\mathbf{a}_l))u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

o bien,

$$\exp(iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 1.$$

Si representamos a  $\mathbf{k}$  como un vector de la red recíproca,  $\mathbf{k} = \sum_i k_i \mathbf{g}_i$ , entonces  $\exp(2\pi i(N_1 k_1 + N_2 k_2 + N_3 k_3)) = 1$ . Esta última condición se cumple si  $k_i$  se restringe a los valores

$$k_i = \frac{n_i}{N_i}, \quad n_i = 1, \dots, N_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

Por consiguiente hay  $N = N_1 N_2 N_3$  conjuntos diferentes de  $k_1, k_2, k_3$  y por lo tanto  $N$  vectores  $\mathbf{k}$  permitidos. El vector  $\mathbf{k}$  sólo toma valores discretos en el espacio  $K$ . Sin embargo, el volumen  $V$  puede tomarse tan grande como se desee de tal forma que el vector  $\mathbf{k}$  puede considerarse como un vector que toma valores de manera continua. Veamos ahora otro resultado importante. Del teorema de Bloch se sigue que

$$T_{\mathbf{R}_i} \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.23)$$

así como

$$T_{\mathbf{R}_i} \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.24)$$

Puesto que el teorema de Bloch define la dependencia de  $\mathbf{k}$  de la función de onda,  $\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  es idéntica a  $\psi(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . Además, como el hamiltoniano es real ( $H = H^*$ ), a  $\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  le corresponde la misma energía que a  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , por lo que tenemos el siguiente resultado conocido como *teorema de Kramer* (Madelung, 1978):

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}). \quad (1.25)$$

La forma de las funciones de Bloch (ver Ec. (1.19)) da la primera clave del significado físico del vector  $\mathbf{k}$ . Si se hace  $u = \text{constante}$ ,  $\psi$  viene dada por  $\psi = c \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . El electrón en este caso se comporta como una partícula libre y está representada por una onda plana con un vector de onda  $\mathbf{k}$ . Por consiguiente en el límite de un electrón libre, el vector  $\mathbf{k}$  de la Ec. (1.13) es idéntico al vector de onda  $\mathbf{k}$ . Si se transfiere este significado al caso del cristal, entonces la Ec. (1.19) corresponde al enunciado de que el electrón de Bloch está representado por una onda plana modulada por la periodicidad de la red.

Por otra parte si se considera el caso límite en el cual los átomos del cristal tienen una separación infinita, es decir,  $|\mathbf{a}_i| \rightarrow \infty$  (donde los vectores  $\mathbf{a}_i$  son los vectores base de la red), el espacio recíproco se colapsaría en su origen  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . Asimismo el término  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rightarrow 1$ , por lo que la función de Bloch (Ec. (1.19)) tendría que ser igual a la

función de onda  $u(\mathbf{0}, \mathbf{r})$  de un átomo aislado. Sin embargo, en el límite de átomos aislados, la función de onda debe tender a alguno de los orbitales atómicos  $\varphi_n$  (donde el subíndice  $n$  indica uno de los estados  $1s, 2s, \text{etc.}$ ) y no a una sola función  $u(\mathbf{0}, \mathbf{r})$ . Por consiguiente uno debe escribir las funciones de las celdas como  $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , de tal forma que en el caso límite de átomos aislados se obtenga una función  $u_n(\mathbf{0}, \mathbf{r})$ , la cual debe coincidir con un orbital atómico  $\varphi_n$ . Este nuevo índice debe introducirse en las funciones de onda  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  así como en la energía, es decir:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.26)$$

$$H\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.27)$$

Así, puesto que  $\mathbf{k}$  puede tomar  $N$  valores (en la primera zona de Brillouin), para cada valor de  $n$  se tienen  $N$  estados (o  $2N$  estados si se considera el espín) los cuales forman la banda  $n$ . Lo que caracteriza a esta banda es que, en el límite de átomos separados, todos los estados de la banda se colapsan en un solo estado atómico etiquetado con  $n$ .

A la temperatura de cero absoluto, los electrones del sistema ocuparán estos estados, uno por cada estado, como lo requiere el principio de exclusión de Pauli, a partir del estado más bajo y en forma ascendente, hasta una energía que se determina mediante el número de estados disponibles, su distribución de energía y el número de electrones del cristal. A esta energía, en el caso de los metales, se le llama energía de Fermi.

A los estados vacantes en una banda se les denomina huecos. Si se aplica un campo electromagnético, un hueco se comporta como si tuviera una carga positiva  $+e$  ( $-e$  es la carga del electrón) (Kittel, 1976). En una banda llena correspondiente a una red con simetría de inversión, el vector de onda total de los electrones es cero:  $\sum \mathbf{k} = 0$ , ya que, en este caso, la zona de Brillouin también tiene simetría de inversión. De esta forma si la banda está llena todos los pares de estados  $\mathbf{k}$  y  $-\mathbf{k}$  están llenos y el vector de onda total es cero. Si un electrón ( $e$ ) hace falta en el estado con vector de onda  $\mathbf{k}_e$ , el vector de onda total del sistema es  $-\mathbf{k}_e$  y es atribuido al hueco ( $h$ ):  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ . Entre más cerca de la parte inferior de la banda se encuentre el estado donde el electrón haga falta, mayor será la energía del sistema. La energía del hueco tiene signo opuesto a la energía del electrón faltante. Por el teorema de Kramer se tiene que  $E_e(\mathbf{k}_e) = E_e(-\mathbf{k}_e)$ . Pero  $E_e(-\mathbf{k}_e) = -E_h(-\mathbf{k}_e) = -E_h(\mathbf{k}_h)$ . Por consiguiente  $E_h(\mathbf{k}_h) = -E_e(\mathbf{k}_e)$ .

## 1.5 Funciones de Wannier

De acuerdo con la Ec. (1.22), las funciones de Bloch son periódicas en el espacio  $K$ . Por consiguiente, se pueden representar por una serie de Fourier

$$\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_n a_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}, \quad (1.28)$$

donde  $N^{-1/2}$  es un factor de normalización, siendo  $N$  el número de átomos en el cristal. A las funciones  $a_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$  se les conoce como funciones de Wannier.

Invirtiendo la relación (1.28) obtenemos

$$a_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)} u_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.29)$$

donde la suma se realiza sobre todos los vectores  $\mathbf{k}$  en la primera zona de Brillouin. Debido a que  $u_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  tiene la periodicidad de la red, las  $a_m$  dependen solamente de la diferencia  $\mathbf{r} - \mathbf{R}_n$ , es decir, las funciones de Wannier están centradas alrededor del punto  $\mathbf{R}_n$  de la red.

Asimismo, tenemos que las funciones de Wannier son ortogonales para diferentes bandas (índice  $m$ ) y  $\mathbf{R}_n$  distintos. Esto se sigue de

$$\begin{aligned} \int a_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) a_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) d\mathbf{r} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{n'})] \int \psi_m^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}))] \delta_{mm'} = \delta_{nn'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Como forman un conjunto completo, estas funciones ofrecen una base alternativa para una descripción exacta del hamiltoniano. En la siguiente sección se analizará un modelo para calcular bandas de energía basado en una aproximación a las funciones de Wannier.

## 1.6 Modelo de Amarre Fuerte

La función de potencial que se utiliza en el estudio de los cristales reales debe de estar relacionada de algún modo con el potencial real experimentado por un electrón, debido a los iones y a todos los demás electrones del cristal. La solución exacta de este problema, incluso en la aproximación de un solo electrón, sería muy difícil de lograr si no se hacen más aproximaciones, entre las que destacan la aproximación del electrón casi libre y el modelo de amarre fuerte, que veremos a continuación.

Por simplicidad consideremos un cristal cuya base primitiva contiene únicamente un átomo. En el modelo de amarre fuerte se supone que los átomos del cristal están tan separados entre sí que la interacción entre vecinos es relativamente débil de tal forma que los electrones de valencia se encuentran fuertemente ligados a los átomos que conforman el cristal. En este caso las funciones de Wannier  $u_i(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$  en la Ec. (1.28) pueden aproximarse mediante las funciones atómicas  $\phi_i$ , esto es, las funciones de Bloch de la Ec. (1.28) vendrán dadas, de manera aproximada, por

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_n \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}, \quad (1.31)$$

En lo que sigue analizaremos este caso. Antes de continuar, cabe señalar que la utilización de orbitales atómicos en vez de funciones de Wannier es el punto de partida de un método aproximado para calcular las bandas de energía en los sólidos conocido como *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), ya que involucra la combinación lineal de orbitales atómicos.

Asumamos que las soluciones a la ecuación de Schrödinger para los átomos libres que forman el cristal

$$H_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = E_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (1.32)$$

son conocidas.  $H_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  es el hamiltoniano para un átomo libre en la posición de la red  $\mathbf{R}_n$  y  $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  es la función de onda para un electrón en el nivel de energía atómico  $E_i$ .

El operador hamiltoniano  $H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right]$  de la ecuación de Schrödinger

$$H \psi_{\mathbf{k}} = E \psi_{\mathbf{k}} \quad (1.33)$$

se puede escribir como la suma de dos partes,

$$H = H_A + H' \quad (1.34)$$

siendo

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (1.35)$$

y

$$H' = V(\mathbf{r}) - V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \equiv v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (1.36)$$

donde  $H'$  representa el hamiltoniano de perturbación para el electrón en el cristal en comparación con el átomo aislado.

La energía  $E(\mathbf{k})$  se puede encontrar calculando el valor esperado de  $H$ ,

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^* (H_A + H') \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}}{\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}}. \quad (1.37)$$

Un cálculo aproximado de  $E(\mathbf{k})$  puede hacerse insertando en la Ec. (1.37), la función de Bloch aproximada dada por la Ec. (1.31). A partir de  $H_A \phi_i = E_i \phi_i$  y de la Ec. (1.31), tenemos que

$$H_A \psi_{\mathbf{k}} = N^{-1/2} \sum_n H_A \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = E_i N^{-1/2} \sum_n \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = E_i \psi_{\mathbf{k}}. \quad (1.38)$$

Asimismo el denominador en la Ec. (1.37) resulta ser

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}. \quad (1.39)$$

Para un electrón lo suficientemente localizado,  $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  sólo tiene valores significativos en la vecindad del punto de la red  $\mathbf{R}_m$ . Así, en una primera aproximación, sólo retenemos los términos en la Ec. (1.40) con  $n = m$ , es decir,

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_n \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} = \frac{N}{N} = 1, \quad (1.40)$$

donde  $N$  es el número de átomos en el cristal.

Sustituyendo las Ecs. (1.38) y (1.40) en la Ec. (1.37), se obtiene

$$E(\mathbf{k}) = E_i + \frac{1}{N} \sum_n \left\{ \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \right\}. \quad (1.41)$$

Debido a la periodicidad del cristal y a que la suma se realiza sobre todos los valores de  $n$ , cada término de la suma sobre  $m$  da el mismo valor. El valor de la suma sobre  $m$ ,



por tanto es el valor de cualquier término de la suma (por simplicidad tomaremos  $m = 0$ ) multiplicado por el número ( $N$ ) de términos de dicha suma. Por consiguiente, la ecuación para la energía se puede escribir como sigue:

$$E(\mathbf{k}) = E_i + \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \int \phi_i^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)d\mathbf{r}, \quad (1.42)$$

en donde la suma se realiza sobre todos los átomos del cristal. Para el término que contiene la perturbación  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ , el traslape se incluye hasta primeros vecinos únicamente. Consideraremos el caso más simple en el cual el estado atómico relevante  $\phi_i$  posee simetría esférica (es decir, es un estado  $s$ ), de tal manera que los elementos de matriz entre primeros vecinos son todos iguales. La extensión a los estados  $p$  es directa y puede lograrse sin muchos problemas (Mott y Jones, 1958). El resultado puede expresarse en términos de las siguientes dos cantidades:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \alpha, \quad (1.43)$$

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)d\mathbf{r} = \beta, \quad (1.44)$$

en donde  $\mathbf{R}_n$  es un vector que une al átomo situado en el origen con el átomo vecino más cercano. De esta forma podemos escribir la Ec. (1.42) como sigue

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + \beta \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (1.45)$$

donde  $\epsilon_0 = E_i + \alpha$  y la suma se realiza sobre los primeros vecinos.

Para el caso de una dimensión tenemos que la energía está dada por

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta\cos(ka), \quad (1.46)$$

donde  $a$  es la constante de la red. Para una red cuadrada de dos dimensiones

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta[\cos(k_1a) + \cos(k_2a)], \quad (1.47)$$

y para una red cúbica simple tenemos que

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta[\cos(k_1 a) + \cos(k_2 a) + \cos(k_3 a)]. \quad (1.48)$$

Es fácil demostrar que los tres casos anteriores producen una banda de energía simétrica que se extiende de  $\epsilon_0 - Z\beta$  hasta  $\epsilon_0 + Z\beta$ , donde  $Z$  es el número de vecinos más cercanos. Es decir, la cantidad  $2Z\beta$  nos da el ancho de la banda para cada caso.

Por otra parte, en el caso de una red triangular los seis vecinos más cercanos al sitio colocado en el origen de coordenadas (cartesianas) son:  $\pm a(1, 0, 0)$ ,  $\pm a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$  y  $\pm a(-1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ , donde  $a$  es el parámetro de red. Por lo tanto, usando la Ec. (1.45), obtenemos la siguiente expresión para la energía:

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta \left[ \cos(k_1 a) + \cos\left(\frac{a}{2}[k_2 + \sqrt{3}k_3]\right) + \cos\left(\frac{a}{2}[k_2 - \sqrt{3}k_3]\right) \right]. \quad (1.49)$$

En este caso, se tiene una banda de energía que va de  $\epsilon_0 - 6|\beta|$  hasta  $\epsilon_0 + 3|\beta|$  (cuando se toma  $\beta < 0$ ). A diferencia de los tres casos anteriores, la banda de energía no es simétrica y esto se debe a la frustración de estados anti-enlazantes o *antibonding*. Esta frustración puede verse como consecuencia de la geometría particular de la red triangular, la cual impide, por ejemplo, la formación del estado que tiene amplitudes de signo opuesto en cualesquiera dos sitios vecinos (estado completamente *antibonding*).

Con el fin de facilitar la discusión en lo que resta del capítulo emplearemos la notación de Dirac. En esta notación y en la representación de las funciones de Wannier el hamiltoniano de la Ec. (1.34) puede escribirse, para el caso de vecinos más cercanos, como:

$$H = \epsilon_0 \sum_i |i\rangle\langle i| + \beta \sum_{\langle ij \rangle} |i\rangle\langle j|. \quad (1.50)$$

En donde  $|i\rangle$  es la función de Wannier centrada en el sitio  $i$ ; el conjunto de sitios  $\{i\}$  forman la red.

Los resultados obtenidos para los anchos de banda, en el modelo de amarre fuerte, de las redes lineal, cuadrada, cúbica y triangular constituyen casos particulares de un resultado general conocido como *Teorema de Perron-Frobenius* (Ziman, 1979). A continuación deduciremos dicho teorema de manera muy simple. Sean las soluciones de la ecuación de Schrödinger  $\psi = \sum_i c_i |i\rangle$ , entonces las ecuaciones para los coeficientes  $c_i$  son

$$(E - \epsilon_0)c_i = \sum_{\langle ij \rangle} \beta c_j. \quad (1.51)$$

Así que

$$|E - \epsilon_0| |c_i| = \left| \sum_{i \neq j} \beta c_j \right| \leq \sum_{i \neq j} |\beta| |c_j|. \quad (1.52)$$

En un cristal perfecto  $|c_i| = |c_j|$ , ya que todos los sitios son idénticos. De esta forma tenemos

$$|E - \epsilon_0| \leq Z|\beta| \quad (1.53)$$

donde  $Z$  es la coordinación local, es decir, el número de primeros vecinos que tiene un sitio del sistema.

Asimismo cabe señalar que el espectro de energías, en el modelo de amarre fuerte, es simétrico respecto a  $E = \epsilon_0$  cuando la red es bipartita, es decir, cuando la red puede subdividirse en dos subredes, digamos  $A$  y  $B$ , de tal forma que todos los primeros vecinos de un sitio de  $A$  pertenecen a  $B$  y viceversa. De la Ec. (1.51), donde, en el caso de una red bipartita  $i$  pertenece a  $A$  y  $j$  pertenece a  $B$  y viceversa, vemos que si el sistema tiene una energía  $E - \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 - E$  también es una energía posible del sistema ya que las funciones de onda correspondientes a estas dos energías difieren únicamente en el signo de la función de onda de una subred.

Una forma de resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano de la Ec. (1.50) es por medio de las funciones de Green (ver Apéndice A.1). Este formalismo es muy poderoso ya que todas las cantidades físicas medibles de un sistema se pueden escribir en términos de la función de Green (Wang, 1989). La función de Green (que se define a través de la ecuación  $(z - H)G = 1$ ) para el hamiltoniano de amarre fuerte (Ec. (1.50)) está dada por (Economou, 1983):

$$G(z) = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{z - E(k)}, \quad (1.54)$$

donde  $|k\rangle = N^{-1/2} \sum_l e^{ikl} |l\rangle$  y  $E(k) = \epsilon_0 + \beta \sum_l e^{ikl}$ . Aquí,  $|k\rangle$  y  $|l\rangle$  son las funciones de Bloch y de Wannier, respectivamente. Los elementos de matriz para  $G(z)$  están dados de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} G(l, m; z) &\equiv \langle l|G(z)|m\rangle = \sum_k \frac{\langle l|k\rangle\langle k|m\rangle}{z - E(k)} \\ &= \frac{\Omega}{2\pi N} \int_{\text{BZ}} dk \frac{e^{ik(l-m)}}{z - E(k)}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

La evaluación de la función de Green permite obtener la densidad de estados electrónicos por sitio  $\rho(E)$  (ver Apéndice A.1). La  $\rho(E)$  multiplicada por un incremento de energía da el número de estados que puede tomar un electrón en dicho intervalo de energía. Estos estados pueden estar ocupados o desocupados.

Para el caso de una cadena lineal, sustituimos  $E(k)$  dada por la Ec. (1.46) en la Ec. (1.55) y obtenemos

$$\begin{aligned} G(l, m; z) &= \frac{L}{2\pi N} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{e^{ik(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta \cos(ka)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{e^{i\phi(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta \cos\phi} \end{aligned} \quad (1.56)$$

Evaluando esta integral (Economou, 1983), encontramos que la densidad de estados por sitio (ver Apéndice A.1) está dada como:

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}(G^{\pm}(l, l; E)) = \frac{\theta(2\beta - |E - \epsilon_0|)}{\pi \sqrt{4\beta^2 - (E - \epsilon_0)^2}}, \quad (1.57)$$

donde  $\theta(2\beta - |E - \epsilon_0|)$  es la función escalón. En la Fig. 1.3 se muestra la densidad de estados por sitio de una cadena lineal para  $\epsilon_0 = 0$  y  $\beta = -1$ . Cabe señalar que la densidad de estados para la cadena lineal tiene singularidades en  $E = \epsilon_0 \pm 2\beta$  y que los estados permitidos se encuentran dentro de estos límites.

Para el caso de una red cuadrada obtenemos, por sustitución de la Ec. (1.47) en la Ec. (1.55), que

$$G(l, m; z) = \frac{a^2}{(2\pi)^2} \int_{1BZ} d^2k \frac{e^{ik(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta[\cos(k_1a) + \cos(k_2a)]}, \quad (1.58)$$

donde  $k(l-m) = a[k_1(l_1 - m_1) + k_2(l_2 - m_2)]$ . Aquí  $l_1, l_2, m_1,$  y  $m_2$  son enteros,  $a$  es la constante de red y en este caso la primera zona de Brillouin es el cuadrado

$$-\pi/a \leq k_1 < \pi/a$$

$$-\pi/a \leq k_2 < \pi/a.$$

Evaluando la integral anterior (Economou, 1983), encontramos que la densidad de estados por sitio para el caso de una red cuadrada viene dada por:

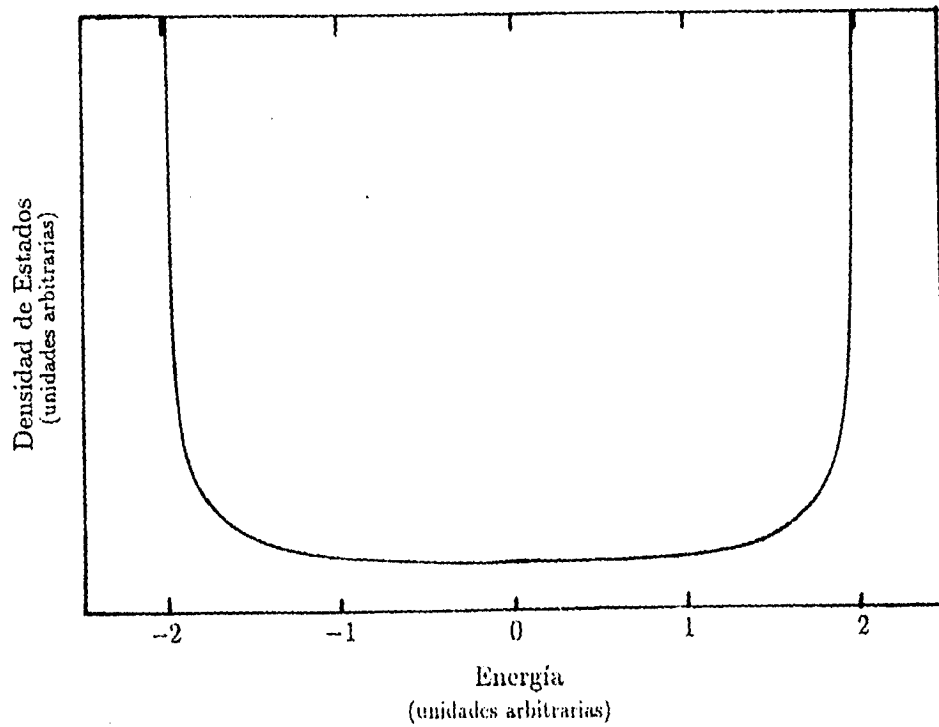


Figura 1.3: Densidad de estados electrónicos de una cadena periódica infinita que resulta del modelo de amarre fuerte. Los parámetros empleados en este modelo son:  $\epsilon_0 = 0$  y  $\beta = -1$ .

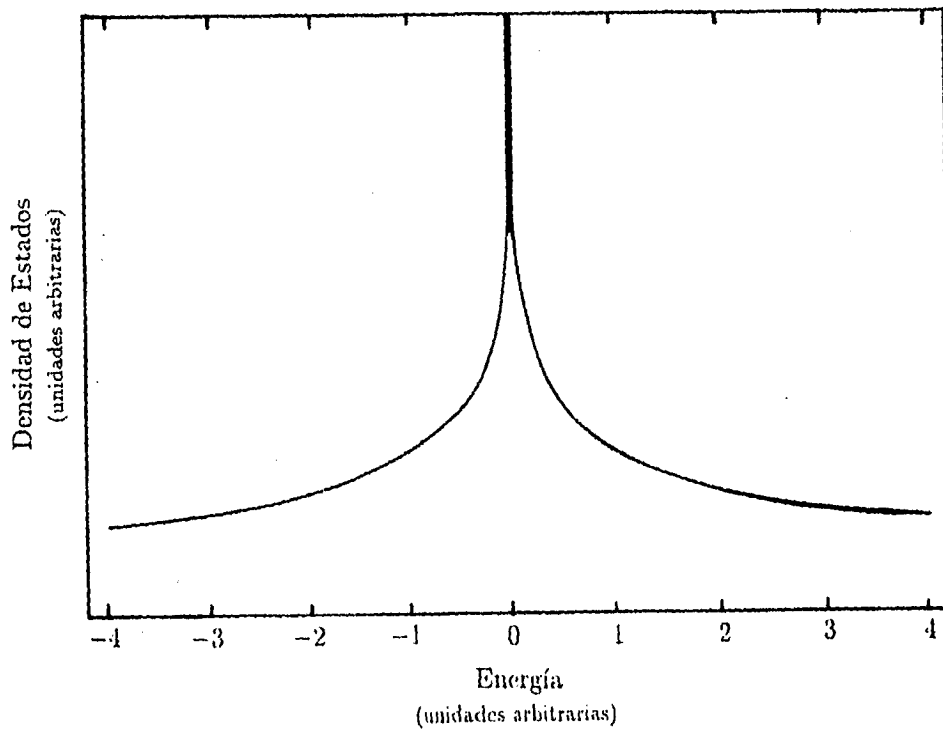


Figura 1.4: Densidad de estados electrónicos para el caso de una red cuadrada, periódica e infinita, que resulta del hamiltoniano de avarre fuerte. Los parámetros empleados en este hamiltoniano son:  $t_0 = 0$  y  $\beta = -1$ .

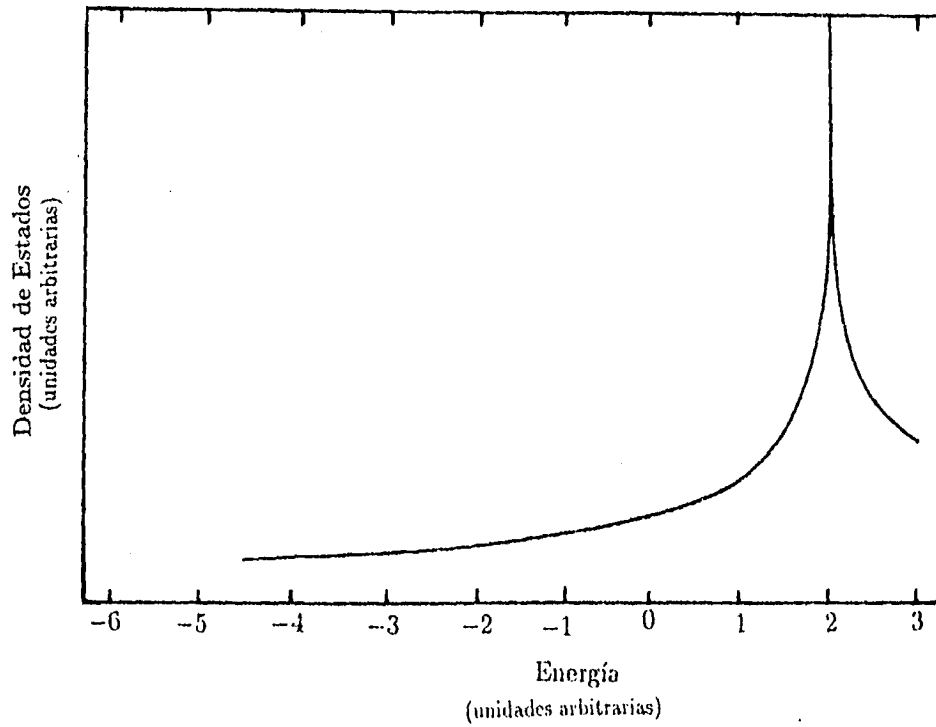


Figura 1.5: Densidad de estados electrónicos para el caso de una red triangular infinita, que resulta del hamiltoniano de amarre fuerte. Los parámetros empleados en este hamiltoniano son:  $\epsilon_0 = 0$  y  $\beta = -1$  (Horiguchi, 1972).

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}(G^{\pm}(l, l; E)) = \frac{2}{2\pi^2\beta} \theta(2\beta - |E - \epsilon_0|) \mathbf{K} \left( \sqrt{1 - \frac{(E - \epsilon_0)^2}{4\beta^2}} \right), \quad (1.59)$$

donde  $\mathbf{K}$  es la integral elíptica completa de primera clase. En la figura 1.4 se muestra la densidad de estados por sitio de una red cuadrada para  $\epsilon_0 = 0$ ,  $\beta = -1$ .

Otras redes de dos dimensiones han sido estudiadas. Por ejemplo, Horiguchi (1972) ha expresado las funciones de Green para las redes triangular y hexagonal en términos de integrales elípticas de primera y segunda clase. Para todas estas redes, la densidad de estados exhibe una discontinuidad característica en los extremos de la banda. Asimismo hay puntos singulares dentro de la banda donde la densidad de estados tiene una singularidad de tipo logarítmico.

En la figura 1.5 se muestra la gráfica de la densidad de estados para una red triangular que se obtiene a partir del hamiltoniano de amarre fuerte. Obsérvese, además de las discontinuidades características de la densidad de estados, que el espectro de energía no es simétrico (con respecto a  $E = \epsilon_0$ ) como sucede en la cadena lineal y en la red cuadrada. Esta asimetría se debe a la frustración de estados anti enlazantes, como ya se mencionó.

## 1.7 Estados Extendidos y Estados Localizados

Para describir teóricamente las propiedades de un sólido se pueden adoptar dos puntos de vista. Uno de ellos consiste en considerar a los fenómenos que ocurren en el sólido como procesos locales que tienen lugar en los átomos individuales que están colocados en la red. Las excitaciones locales en el sólido se pueden propagar a través de éste por medio de las interacciones entre estos átomos.

En el otro punto de vista se considera al arreglo de átomos colocados en una red de cierta estructura como la característica más importante del sólido. De esta forma la interpretación de los fenómenos en el sólido se basa en las propiedades colectivas de éste. Este último punto de vista corresponde al concepto de excitaciones elementales (Madelung, 1978), que no son otra cosa que cuantos del movimiento colectivo de las partículas microscópicas en el sólido. A continuación damos un ejemplo que permite visualizar mejor este concepto. Desde el punto de vista de la mecánica clásica se sabe como describir los modos normales de oscilación de un sistema de masas puntuales. Para un sistema con  $s$  grados de libertad, se introducen  $s$  nuevas coordenadas generalizadas (coordenadas normales) de tal forma que el hamiltoniano esté diagonalizado. Es decir, las ecuaciones de movimiento originales se transforman en  $s$  ecuaciones independientes que representan el movimiento de osciladores desacoplados. En este formalismo, los estados excitados cercanos al estado base pueden ser descritos por las excitaciones de algunos de estos



osciladores. Un método análogo se utiliza en el estudio de la dinámica de una red para describir las oscilaciones (pequeñas) de los iones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las oscilaciones colectivas de la red se dividen en modos normales independientes, los cuales están cuantizados. Estos cuantos de energía se denominan *fonones* y son un ejemplo de excitaciones elementales.

Existen otras excitaciones elementales que son útiles en la descripción del comportamiento de los sólidos. De la misma manera que los fonones, o cuantos de vibración de la red, se introducen los *plasmones* para describir las oscilaciones colectivas de los electrones de valencia en los metales. Asimismo, el sistema de espines formado por los átomos de la red en los materiales ferromagnéticos o antiferromagnéticos, puede representarse por medio de ondas de espín cuyos cuantos asociados se llaman *magnones*.

Las excitaciones elementales pueden representarse por cuasipartículas que tienen una energía y un cuasimomento bien definidos. La simetría traslacional de un cristal asegura que cualquier excitación elemental se puede especificar por un vector de onda  $\mathbf{k}$  que se encuentra dentro de la primera zona de Brillouin y por un indicador de banda  $j$ . Si  $\alpha_j^\dagger(\mathbf{k})$  y  $\alpha_j(\mathbf{k})$  son los operadores de creación y aniquilación de la excitación respectivamente, el hamiltoniano correspondiente tiene la siguiente forma

$$H = \sum_{j,\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) \alpha_j^\dagger(\mathbf{k}) \alpha_j(\mathbf{k}), \quad (1.60)$$

en donde  $E_j(\mathbf{k})$  es la energía de la excitación  $(j,\mathbf{k})$ . Los operadores  $\alpha^\dagger$  y  $\alpha$  satisfacen determinadas relaciones de conmutación. Una característica común a todas estas excitaciones es el hecho de que un valor fijo del vector de onda está asociado con cada estado en el espectro de energía, mientras que la localización del estado está indefinida, esto es, los estados se extienden por todo el sólido.

Nos encontramos con una descripción similar en las cuasipartículas del modelo de bandas. Las funciones de Bloch son ondas planas moduladas con la periodicidad de la red; la probabilidad de encontrar un electrón de Bloch en una posición dada dentro de una celda de Wigner-Seitz es la misma para todas las posiciones equivalentes dentro de las otras celdas. En este sentido, los estados de Bloch son estados extendidos. Por otra parte, las funciones de Wannier están localizadas sobre puntos individuales de la red.

En la descripción de un cristal por medio del modelo de bandas, las propiedades colectivas de la red están incluidas en las propiedades del electrón "cristalino". Otras interacciones en la red se describen por medio de transiciones electrónicas de un estado delocalizado a otro, con un cambio en la energía del electrón y en el vector de onda. En contraste, en una descripción local el electrón se transfiere de un estado localizado en un átomo a otro estado localizado, donde esta transferencia involucra una interacción con todas las partículas cargadas que se encuentran en su vecindad.

Dependiendo de la naturaleza del sólido así como de las propiedades físicas a estudiar, una u otra forma puede ser escogida. En un sólido desordenado, sin embargo, es esencial una descripción local ya que los electrones llegan a tener una localización real. Las descripciones no-local y local son equivalentes en el caso de un cristal con una banda de energía llena (Madelung, 1978). En la descripción no local esta banda no contribuye a la conductividad puesto que, en una banda totalmente ocupada, las contribuciones de cada dos electrones con idéntica energía pero vectores de onda opuestos, se cancelan exactamente. En una descripción local no puede haber transiciones de un átomo a otro ya que los estados correspondientes de los átomos vecinos están también ocupados.

En un cristal perfecto e infinito una descripción local es importante cuando uno desea considerar la correlación que existe entre los electrones de valencia de un cristal. En el siguiente capítulo se llevará a cabo un desarrollo en el cual se toma en cuenta esta correlación lo cual dará lugar a una descripción local del sistema (modelo de Hubbard).

## Capítulo 2

# Apareamiento Electrónico en el Espacio K

### 2.1 Interacción Electrón-Electrón

Por medio de la aproximación del electrón independiente, la teoría de bandas ha podido explicar muchas propiedades de los sólidos, entre ellas, la diferencia que existe en la conductividad eléctrica entre un metal, un semiconductor y un aislante. Sin embargo, la teoría de bandas no considera la correlación entre los electrones en un cristal, la razón es inherente a la aproximación del electrón independiente. Sin embargo, esta teoría no niega la interacción electrón-electrón sino que la reemplaza por una interacción promedio mediante la aproximación de Hartree-Fock, en la cual se asume que el movimiento de un electrón es estadísticamente independiente de los demás. La aproximación de Hartree-Fock toma un solo electrón y a los restantes los considera como una contribución al potencial promedio en el cual el electrón se mueve, lo cual conduce a una ecuación integro-diferencial autoconsistente.

Describir, en forma completa, la interacción electrón-electrón ( $e-e$ ) dentro de un sólido es un problema complicado, obviamente existe interacción  $e-e$  directa de tipo coulombiano. Sin embargo, los electrones en un sólido pueden interactuar "indirectamente" por medio de algunas excitaciones elementales; tal es el caso de la interacción  $e-e$  mediada por fonones, la cual puede analizarse a través del Hamiltoniano de Fröhlich (Taylor, 1970). Dicho hamiltoniano sirve de base para la teoría  $BCS$  de la superconductividad y está dado por:

$$H_F = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}, \quad (2.1)$$

donde  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  y  $c_{\mathbf{k}}$  son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, de un electrón con vector de onda  $\mathbf{k}$ ;  $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  y  $a_{\mathbf{q}}$  son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, de un fonón con vector de onda  $\mathbf{q}$ ; y, finalmente,  $M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  son los elementos de matriz de la interacción electrón-fonón ( $e-f$ ). El vector de onda del fonón,  $\mathbf{q}$ , es igual a  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ , reducido a la primera zona de Brillouin si es necesario. Los dos primeros términos representan el hamiltoniano,  $H_0$ , de un sistema de electrones y fonones que no interactúan. El tercer término corresponde a la interacción electrón-fonón.

Uno de los efectos de la interacción  $e-f$  es que produce una interacción atractiva  $e-e$  mediada por fonones. Una forma de estudiar dicha interacción es realizando una transformación canónica en el hamiltoniano de Fröhlich,  $H_F = H_0 + H_{e-f}$ , del siguiente modo

$$H' = e^{-s}(H_0 + H_{e-f})e^s \quad (2.2)$$

que eliminará el término  $H_{e-f}$  a primer orden en  $s$ . Expandiendo las exponenciales de la Ec. (2.2) obtenemos

$$\begin{aligned} H' &= (1 - s + \frac{1}{2}s^2 - \dots)(H_0 + H_{e-f})(1 + s + \frac{1}{2}s^2 + \dots) \\ &= H_0 + H_{e-f} + [H_0, s] + [H_{e-f}, s] + \frac{1}{2}[[H_0, s], s] + \dots \end{aligned}$$

Escogemos a  $s$  de tal forma que su conmutador con  $H_0$  cancele el término  $H_{e-f}$ , con lo cual obtenemos

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[[H_{e-f}, s], s] + \dots$$

los términos que se omitieron son del orden de  $s^3$  en adelante. Ahora, debido a que

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}$$

y

$$H_{e-f} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}$$

proponemos a  $s$  de la forma

$$s = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (A a_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + B a_{\mathbf{q}}) M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'}$$

donde A y B son coeficientes por determinar. Dichos coeficientes se determinan tomando en consideración que

$$H_{e-f} + [H_0, s] = 0 ,$$

de donde se obtiene

$$A = -(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})^{-1} \quad y \quad B = -(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}})^{-1} ,$$

Por tanto

$$H' = H_0 - \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (a_{\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} \right\} ,$$

$$\left\{ \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} M_{\mathbf{k}''\mathbf{k}'} \left( \frac{a_{\mathbf{q}}^{\dagger}}{\epsilon_{\mathbf{k}''} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{a_{\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{k}''} - \epsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}''} \right\} .$$

De todos los términos de este conmutador examinamos particularmente el conjunto que surge de conmutar los operadores de fonones. Usando el hecho de que  $M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  es únicamente función de  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{q}$  obtenemos

$$H' = H_0 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'} +$$

(términos que contienen operadores de dos electrones únicamente) .

Para que obtengamos una interacción atractiva se debe cumplir que  $|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ . Esto puede permitir que pares de electrones formen estados ligados con menor energía que la correspondiente a dos electrones libres. De hecho, la existencia de "pares de Cooper", en los cuales dos electrones con vectores de onda y espines opuestos forman un estado apareado, es la base de la teoría BCS de la superconductividad. Cabe mencionar que el resultado anterior es válido no solamente para fonones sino para cualquier tipo de excitación. Una de las formas más simples y generales de estudiar la correlación electrónica, es a través del modelo de Hubbard (Hubbard, 1963), puesto que dicho modelo incluye implícitamente los efectos de todo tipo de interacciones electrónicas por medio de los parámetros del hamiltoniano. Entre la serie de fenómenos, que para su explicación se requiere tomar en cuenta la correlación entre los electrones podemos mencionar: la formación de ondas de densidad de carga (Grüner, 1988), las ondas de densidad de espín (Fawcett, 1988) y la superconductividad (Pickett, 1990), entre otros.

## 2.2 Modelo de Hubbard

Con el fin de introducir el modelo de Hubbard, analicemos la interacción electrónica en sistemas con bandas de energía angostas. Por simplicidad matemática consideraremos solamente el caso de sistemas con una sola banda ( $s$ ). En general el hamiltoniano de un sistema de  $N$  electrones en una red dada puede escribirse, en el lenguaje de la primera cuantización, como:

$$H = \sum_i h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2.3)$$

donde la suma va de 1 a  $N$ ,  $\mathbf{r}_i$  indica la posición del  $i$ -ésimo electrón y  $h(\mathbf{r}_i)$  es el hamiltoniano de "una partícula", es decir, contiene la energía cinética más todos los potenciales de interacción para una partícula, como lo es el potencial de la red entre otros. En el caso más simple,  $h(\mathbf{r}_i)$  tiene la forma de  $\nabla^2 + \sum_l \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}$ , donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_l$  son las coordenadas del electrón y de los iones, respectivamente. En la Ec. (2.3), el término  $v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  contiene la interacción electrón-electrón (interacción de dos cuerpos).

Introduciendo las funciones de Bloch para describir la estructura de bandas del sólido,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , donde  $\mathbf{k}$  representa al vector de onda, y usando los operadores de creación ( $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ) y de destrucción ( $c_{\mathbf{k}\sigma}$ ) para electrones en los estados de Bloch ( $\mathbf{k}, \sigma$ ), donde  $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow$  o  $\downarrow$ ) representa el espín, podemos reescribir el hamiltoniano de la Ec. (2.3) en la representación de los números de ocupación como:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | v | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle c_{\mathbf{k}_1, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_2, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2, \sigma'} c_{\mathbf{k}'_1, \sigma'}, \quad (2.4)$$

donde  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  es el valor propio de  $h(\mathbf{r})$ ,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es la función propia correspondiente y

$$\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | v | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.5)$$

Como estamos estudiando la correlación electrónica en bandas angostas, una descripción local del sistema, resulta más apropiado trabajar nuestro hamiltoniano en la representación de las funciones de Wannier en lugar de la representación de las funciones Bloch.

Como consideraremos un sistema con una sola banda de energía, necesitaremos solo una función de Wannier  $\phi_0(\mathbf{r})$  centrada en el origen. Las demás funciones de Wannier se obtienen de esta mediante una traslación:  $\phi_n(\mathbf{r}) = \phi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ .

Introduciendo los operadores de creación  $c_{i,\sigma}^+$  y de destrucción  $c_{i,\sigma}$  para un electrón de espín  $\sigma$  en el estado  $\phi_i(\mathbf{r})$ , y usando las transformaciones

$$c_{\mathbf{k},\sigma}^+ = N^{-1/2} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} c_{j,\sigma}^+, \quad c_{\mathbf{k},\sigma} = N^{-1/2} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} c_{j,\sigma} \quad (2.6)$$

podemos reescribir el hamiltoniano de la Ec. (2.4) de la siguiente forma:

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l,\sigma,\sigma'} \langle ij | \nu | kl \rangle c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma'}^+ c_{l,\sigma'} c_{k,\sigma} \quad (2.7)$$

donde

$$t_{ij} \equiv t(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

y

$$\langle ij | \nu | kl \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

Además asumimos que tanto  $h(\mathbf{r}_i)$  como  $\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , son independientes del espín. Se acostumbra normalizar la escala de energía tal forma que  $t_{ii} \equiv t(0) = 0$ .

Una forma sencilla de trabajar con el hamiltoniano de la Ec. (2.7) es introduciendo las siguientes dos aproximaciones, las cuales, sin embargo, conservan la física de los electrones fuertemente correlacionados. En la primera aproximación se asume que  $t_{ij}$  decae rápidamente con la distancia, de esta forma los únicos términos de la matriz que deben considerarse son aquellos que incluyen los sitios vecinos más cercanos. Para sistemas isotrópicos, debemos entonces aproximar a  $t_{ij}$  por:

$$t_{ij} \simeq \begin{cases} t & \text{para } (i,j) \text{ vecinos más cercanos} \\ 0 & \text{otro caso.} \end{cases}$$

En la segunda aproximación se supone que la interacción electrón-electrón es apantallada cuando los electrones están muy retirados entre sí. De esta forma, la contribución dominante al segundo término de la Ec. (2.7), aparece cuando los dos electrones se encuentran en el mismo sitio ( $i = j = k = l$ ). Así, la aproximación estará dada de la siguiente forma:

$$\langle ij | \nu | kl \rangle \simeq \begin{cases} U & \text{si } i=j=k=l \\ 0 & \text{otro caso.} \end{cases}$$

El principio de Pauli requiere entonces que, en el segundo término de la Ec. (2.7),  $\sigma = -\sigma'$ , con lo cual obtenemos finalmente la versión más simple (para una sola banda) del hamiltoniano de Hubbard (Hubbard, 1963; Balachandra *et al.* 1990). Considerando solamente interacciones a primeros vecinos, este hamiltoniano está dado por:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.10)$$

donde  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$  y  $U$  representa la interacción de electrones en el mismo sitio. Como ya mencionamos,  $t_{ij}$  es la integral de transferencia (*hopping*) entre el sitio  $i$  y el sitio  $j$ . A primera aproximación se considera sólo la transferencia entre vecinos más cercanos.  $U$  representa la energía de interacción entre dos electrones situados en el mismo sitio. Cabe enfatizar que el hamiltoniano de Hubbard no restringe los tipos de interacción que podrían existir entre los electrones, y los efectos resultantes se caracterizan por medio del parámetro  $U$  que se obtiene fenomenológicamente.

El descubrimiento de los materiales superconductores de alta temperatura de transición ha conducido a reconsiderar las propiedades físicas del modelo de Hubbard y sus extensiones, principalmente por la siguiente razón. Los superconductores de alta temperatura crítica pertenecen a la familia de óxidos de los metales de transición, para los cuales se sabe que una descripción de amarre fuerte con fuertes correlaciones electrón-electrón es más apropiada que una descripción en términos del electrón casi libre. El éxito del hamiltoniano de Hubbard se debió a que podía explicar las propiedades magnéticas de los óxidos metálicos de transición (Adler, 1968). Estos óxidos se caracterizan porque sus átomos contienen electrones  $d$ , los cuales forman bandas  $d$  relativamente angostas. La banda  $d$  está parcialmente llena y es, en principio, la responsable de las propiedades magnéticas de los materiales. La fuerte polarización de los oxígenos que conduce a la formación de pequeños polarones (electrones rodeados por la deformación local que inducen en la red y que se extiende sobre una región del orden de la constante de red) y bipolarones (Alexandrov y Ranninger, 1981) en algunos de los óxidos metálicos de transición, tales como el  $Ti_4O_7$  y  $Na_xV_3O_5$  (Menas y Ranninger, 1988), podría tomarse en cuenta agregando al modelo de Hubbard un acoplamiento entre la red y los electrones. Tal acoplamiento de los electrones con la red da lugar a una interacción atractiva de corto alcance que compite con la repulsión coulombiana y puede conducir a una interacción interatómica atractiva, la cual puede introducirse fácilmente en el modelo de Hubbard. En la aproximación de interacciones entre primeros vecinos solamente, el nuevo hamiltoniano puede escribirse como:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V/2 \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (2.11)$$

donde  $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$  es la ocupación electrónica total del sitio  $i$  y  $V$  es la interacción interatómica entre dos electrones, uno situado en el sitio  $i$  y el otro situado en el sitio



vecino  $j$ . El símbolo  $\langle \rangle$  indica que la suma se extiende sobre los primeros vecinos únicamente. Al hamiltoniano dado por la Ec. (2.11) se le conoce como hamiltoniano de Hubbard Extendido.

Si las partículas son mapeadas a huecos por medio de las transformaciones  $c_{i,\sigma}^+ \rightarrow h_{i,\sigma}$  y  $c_{i,\sigma} \rightarrow h_{i,\sigma}^+$ , donde  $h_{i,\sigma}$  y  $h_{i,\sigma}^+$  son los operadores de aniquilación y creación de huecos respectivamente, el hamiltoniano de Hubbard extendido adquiere la siguiente forma:

$$H = NU - U \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}^h - 2VZ \sum_i n_{i,\sigma}^h + 2NVZ + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} h_{i,\sigma}^+ h_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow}^h n_{i,\downarrow}^h + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i^h n_j^h \quad (2.12)$$

donde  $n_i^h = n_{i,\uparrow}^h + n_{i,\downarrow}^h$ ,  $n_{i,\sigma}^h = h_{i,\sigma}^+ h_{i,\sigma}$  y  $Z$  es el número de coordinación.

Los primeros cuatro términos de la Ec. (2.12) sólo contribuyen a un corrimiento en la energía total, y por consiguiente los huecos también interactúan a través de un modelo de Hubbard. Sin embargo aparecen dos diferencias importantes con respecto al hamiltoniano de Hubbard extendido para electrones. La primera es que el parámetro de transferencia cambia de signo, y la segunda es que la densidad huecos es  $1 - n_i$  en términos de la densidad de electrones  $n_i$ . Este mapeo es completamente simétrico sólo cuando  $n = 1/2$ , de tal forma que el número de huecos es igual al número de electrones, y cuando el signo del parámetro de transferencia es irrelevante, a saber, el caso poco interesante  $t_{ij} = 0$  para toda  $i, j$ .

Es importante mencionar que aparece una simetría extra cuando consideramos redes bipartitas. Como ya se dijo, una red bipartita es una red que puede descomponerse en dos subredes, de tal forma que todos los primeros vecinos de un sitio de una subred pertenecen a la otra subred. Si cambiamos la fase relativa de los estados en estas dos subredes, no afectamos la física del problema, pero esto cambia el signo del parámetro de transferencia. Por consiguiente, en el caso de redes bipartitas, el comportamiento de huecos es idéntico al comportamiento de electrones.

En los últimos años, el modelo de Hubbard ha sido intensamente estudiado, utilizando diferentes aproximaciones: la aproximación del campo medio (Menas *et al.* 1988), el método de los bosones esclavos (Kotliar y Ruckenstein, 1986; Lavagna, 1991), la técnica de Monte Carlo (White *et al.* 1989a) y el grupo de Renormalización (Hirsch, 1980) entre otras. El hamiltoniano de Hubbard (Ec. 2.10) se ha resuelto en forma exacta solamente en el caso de una dimensión (Lieb y Wu, 1968), en el cual, para la banda media llena, los resultados muestran que el estado base es un aislante para  $U \neq 0$  y un conductor para  $U = 0$ , es decir, hay una transición de Mott en  $U = 0$ .

La teoría de campo medio consiste en reducir el problema de muchos cuerpos al de

Fock, cuya idea fundamental consiste en sustituir la energía potencial de la interacción de los electrones por una energía potencial de la forma  $\sum_i U_i(\mathbf{r}_i)$ , que representa la energía de interacción del  $i$ -ésimo electrón en cierto campo efectivo, en el cual cada electrón se mueve independientemente. Este campo efectivo caracteriza la acción de todos los demás electrones sobre el  $i$ -ésimo electrón. Sin embargo, se sabe que esta aproximación reproduce razonablemente sólo el estado base del sistema, pero nos es capaz de describir las fluctuaciones en la correlación electrónica.

El método de los bosones esclavos ha sido un avance importante en el estudio del modelo de Hubbard, a pesar de que sigue perteneciendo al grupo de aproximaciones del tipo de campo medio, excepto que el promedio se realiza en un espacio de Hilbert aumentado. En el modelo de Hubbard se consideran cuatro estados atómicos para el sitio  $i$ ,  $|0\rangle$ ,  $|\uparrow\rangle$ ,  $|\downarrow\rangle$  y  $|\uparrow\downarrow\rangle$ , correspondientes al sitio vacío, simplemente ocupado ya sea con espín hacia arriba o espín hacia abajo y el sitio doblemente ocupado respectivamente. El método de los bosones esclavos cambia la representación de los estados electrónicos aumentando el espacio de Fock de cada sitio, incluyendo al conjunto original de operadores fermiónicos en cada sitio un conjunto de cuatro operadores bosónicos. Estos operadores bosónicos  $c_i^+$  ( $c_i$ ),  $p_{i\uparrow}^+$  ( $p_{i\uparrow}$ ),  $p_{i\downarrow}^+$  ( $p_{i\downarrow}$ ) y  $d_i^+$  ( $d_i$ ) crean (aniquilan) un estado electrónico, vacío, simplemente ocupado (con espín hacia arriba o espín hacia abajo) o doblemente ocupado respectivamente en el sitio  $i$ . Este espacio aumentado (de bosones y fermiones) contiene estados no físicos que pueden eliminarse imponiendo las siguientes restricciones:

$$c_i^+ c_i + p_{i\uparrow}^+ p_{i\uparrow} + p_{i\downarrow}^+ p_{i\downarrow} + d_i^+ d_i = 1 ; \quad p_{i\sigma}^+ p_{i\sigma} + d_i^+ d_i = n_{i\sigma} . \quad (2.13)$$

la relación de la izquierda en la Ec. (2.13), indica que uno y sólo uno de los cuatro posibles estados bosónicos debe de estar ocupado en cada sitio.

La técnica de Monte Carlo es un método estadístico que está limitado a cúmulos pequeños de átomos (White *et al.* 1989b). La técnica del Grupo de Renormalización consiste en desprestigiar los estados lejanos al estado base y quedarse solamente con los más cercanos, por consiguiente, muchas veces se aleja de la solución exacta (Lieb y Wu, 1968). Finalmente, la diagonalización exacta sigue siendo el método más deseado. Sin embargo, este método se aplica solamente a sistemas de pocos átomos, ya que la dimensión de la matriz del hamiltoniano aumenta exponencialmente con el número de sitios y el número de partículas (Callaway *et al.* 1990, Lin *et al.* 1988).

## 2.3 Apareamiento de Electrones

En esta sección mencionaremos algunos de los posibles mecanismos físicos que, bajo ciertas condiciones, pueden conducir a la formación local de pares en los sólidos. El mecanismo microscópico que da lugar a una atracción efectiva, de corto alcance, entre portadores de carga puede ser de varios tipos.

El más conocido es el acoplamiento fuerte de un electrón con la red, lo cual conduce a la formación de pequeños polarones. Dos polarones pueden atraerse entre sí por medio de la gran deformación local inducida en la red, y formar pequeños bipolarones, siempre y cuando la atracción supere a la repulsión coulombiana. En particular, tal atracción puede realizarse en el caso del acoplamiento entre electrones de una banda angosta y modos fonónicos locales, tales como las vibraciones intramoleculares de alta frecuencia. Esto permite la aparición rápida de cargas iónicas y, por consiguiente, una interacción atractiva entre electrones particularmente eficaz. Este mecanismo fue estudiado inicialmente por Anderson (1975) para materiales semiconductores amorfos y examinada posteriormente por Alexandrov y Ramminger (1981).

Otra posibilidad es la atracción de corto alcance en un subsistema electrónico, la cual puede surgir de un acoplamiento entre electrones y excitaciones cuasibosónicas de origen electrónico, tales como excitones (estados apareados formados por un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia) o plasmones (Little, 1964; Hirsch y Scalapino, 1985; Ruvalds, 1987). La idea básica es que los electrones de conducción que se encuentran en un tipo de moléculas pueden inducir transiciones electrónicas en las moléculas vecinas polarizables, las cuales proporcionarían una interacción atractiva efectiva entre los electrones de conducción. El interés de esta idea radica en que, si es así, la energía de interacción típica sería mucho mayor que la de una interacción a través de la red. Tal sistema podría exhibir superconductividad a una temperatura "alta", ya que la temperatura crítica está directamente relacionada a la magnitud de la interacción efectiva entre los portadores de carga. Los métodos desarrollados para el problema de acoplamiento electrón-fonón pueden extenderse a este caso, sin embargo la escala de energía para la frecuencia característica será más grande, y las constantes de acoplamiento serán distintas.

Aún otra posibilidad es un mecanismo puramente electrónico que resulta de un acoplamiento entre electrones y otros subsistemas electrónicos en el sólido. En general este acoplamiento no puede reducirse a un acoplamiento electrón-cuasibosón. Muchos mecanismos electrónicos que dan como resultado una atracción estática no retardada debida a la fuerte polarización de aniones también han sido estudiados. Se ha demostrado (Hirsch y Scalapino, 1985) que bajo ciertas condiciones específicas concernientes a los niveles electrónicos en los cationes y los aniones ligados circundantes y los parámetros repulsivos del hamiltoniano de Hubbard, la repulsión coulombiana que actúa en un subsistema electrónico puede ser apantallada y ocurrir una atracción efectiva entre los electrones en este subsistema.

Estos mecanismos dan lugar a una atracción entre portadores de carga que compete con la repulsión coulombiana. Si el potencial atractivo inducido vence parcialmente a la repulsión coulombiana (a cierta distancia) y la atracción es lo suficientemente fuerte, puede ocurrir la formación local de pares. Los pares locales pueden ser del tipo singulete o del tipo triplete (Alexandrov, Ramminger y Robaskiewicz, 1986).

El concepto de la formación local de pares es interesante desde varios puntos de vista

(Mienas *et al.* 1990) ya que cubre distintas áreas de la física del estado sólido. Es importante en el estudio de los materiales superconductores, en particular los de alta temperatura de transición (Alexandrov y Ranninger, 1981; Mienas *et al.*, 1987,1988; Robaszkiewicz *et al.* 1987), en el estudio de la formación de ondas de densidad de carga en sistemas de bandas angostas (Robaszkiewicz, 1984; Mienas *et al.* 1984), en el estudio de los semiconductores amorfos con los llamados centros  $U < 0$  (Anderson, 1975) así como en el estudio de sistemas de fermiones pesados (Ranninger *et al.* 1987).

El problema de la formación local de pares en el límite de baja densidad ha sido discutido recientemente por Mienas *et al.* (1990), por Marsiglio *et al.* (1990a) y por Navarro y Wang (1992). Los dos primeros realizan el estudio el espacio  $K$ , mientras que estos últimos llevan a cabo el estudio en el espacio real, ambos partiendo del hamiltoniano de Hubbard extendido y considerando únicamente redes bipartitas.

## 2.4 Estudio del Apareamiento Electrónico en el Espacio $K$

En esta sección se considera la solución analítica, en el espacio  $K$ , del hamiltoniano de Hubbard extendido para dos partículas a la temperatura  $T = 0$ .

Comenzaremos por considerar el hamiltoniano de Hubbard extendido en el espacio real:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V/2 \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (2.14)$$

como siempre  $i$  y  $j$  etiquetan sitios de una red dada,  $c_{i,\sigma}^{\dagger}$  es un operador de creación de un electrón de espín  $\sigma$  en el sitio  $i$ ,  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$  es el operador de número y  $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ .  $U$  es la interacción entre dos electrones situados en el mismo sitio,  $V$  es la interacción entre dos electrones situados en sitios vecinos y  $t_{ij}$  es el parámetro de transferencia, que lo tomaremos como  $t$  para primeros vecinos e igual a cero en cualquier otro caso.

Para pasar del espacio real al espacio  $K$ , se utilizan las siguientes relaciones (Enz, 1992):

$$\begin{aligned} c_{i,\sigma}^{\dagger} &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \\ c_{i,\sigma} &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k},\sigma}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Sustituyendo estas relaciones en (2.14) y después de un laborioso cálculo se obtiene el hamiltoniano de Hubbard extendido en el espacio  $K$ :

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &+ 1/N \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2\uparrow} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2\uparrow} \\
 &- \frac{V}{2lN} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma} \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2, \sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}/2, \sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}/2, \sigma}
 \end{aligned} \quad (2.16)$$

En esta ecuación  $\epsilon(\mathbf{k}) = -t \sum_{\gamma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\gamma}}$ , donde  $\mathbf{R}_{\gamma}$  es un vector que une a cada sitio  $i$  con uno de sus  $Z$  sitios vecinos ( $\gamma = 1, 2, \dots, Z$ ) y  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  =  $U - \frac{V}{l} \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ .

Ahora consideremos una función de onda de un par de partículas con momento total cero y espines antiparalelos (estado de singulete). En el espacio real esta función de onda se escribe de la siguiente forma:

$$|\psi\rangle = \sum_{i, l} f_l c_{i, l}^{\dagger} c_{i+l, l}^{\dagger} |0\rangle \quad (2.17)$$

En esta ecuación,  $|f_l|^2$  es la probabilidad de que un electrón se encuentre en el sitio  $i + l$  si el otro electrón se encuentra en el sitio  $i$ .

Utilizando las relaciones (2.15), obtenemos la función de onda del par en el espacio  $K$

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, \quad (2.18)$$

donde  $f(\mathbf{k}) \equiv \sum_l f_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}$ .

Aquí  $|f(\mathbf{k})|^2$  se interpreta como la probabilidad de encontrar a una partícula con vector de onda  $\mathbf{k}$  y a la otra partícula con vector de onda  $-\mathbf{k}$ . Además  $f(-\mathbf{k}) = f(\mathbf{k})$  ya que la parte espacial de la función de onda correspondiente a un par de electrones con espines opuestos es simétrica.

El resultado de formular la ecuación de Schrödinger

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.19)$$

con  $H$  y  $|\psi\rangle$  dados por las Ecs. (2.16) y (2.18) es

$$[E - 2\epsilon(\mathbf{k})]f(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} [U - (V/t)\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]. \quad (2.20)$$

Como era de esperarse, las componentes con  $\mathbf{q} \neq 0$  desaparecen y la parte del hamiltoniano que no corresponde al singulete no contribuye. Consideremos ahora el caso de redes hipercúbicas. Puesto que  $f(\mathbf{k}) = f(-\mathbf{k})$  y las direcciones en un hipercubo son equivalentes, la Ec. (2.20) se reduce a:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{(E - 2\epsilon(\mathbf{k}))} \left[ U f_0 - W \frac{\epsilon(\mathbf{k})}{Zt} f_1 \right], \quad (2.21)$$

donde  $W = ZV$ ,  $Z$  es el número de coordinación y

$$f_i = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} f(\mathbf{k}). \quad (2.22)$$

Cabe señalar que la Ec. (2.21) es válida para cualquier red si la parte espacial de la función de onda tiene la simetría rotacional de la red.

Si multiplicamos ambos lados de la Ec. (2.22) por  $(-\epsilon(\mathbf{k})/Zt)^i$ ,  $i = 0, 1$ , y sumando sobre  $\mathbf{k}$ , obtenemos dos ecuaciones con dos incógnitas,  $f_0$  y  $f_1$ :

$$\begin{aligned} (1 + uG_0)f_0 + (wG_1)f_1 &= 0 \\ (uG_1)f_0 + (1 + wG_2)f_1 &= 0, \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde  $D = 2Zt$  es el ancho de banda,  $u = U/D$ ,  $w = W/D$ , y

$$G_i(\rho) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{(\gamma_{\mathbf{k}'})^i}{1 + \rho - \gamma_{\mathbf{k}'}}. \quad (2.24)$$

En la Ec. (2.24),  $\gamma_{\mathbf{k}'} = -\epsilon(\mathbf{k}')/(Zt)$  y  $\rho = -(1 + E/D)$ . Para  $E$  menor que  $(-D)$  existe un estado apareado con energía de amarre  $\Delta = D\rho$ . De las Ecs. (2.23) la energía de amarre está determinada por la condición de que el determinante del sistema sea cero, es decir

$$1 + uG_0(\rho) + wG_2(\rho) - wu[G_1^2(\rho) - G_0(\rho)G_2(\rho)] = 0. \quad (2.25)$$

Es fácil verificar que  $G_1(\rho)$  y  $G_2(\rho)$  están relacionadas con  $G_0(\rho)$  de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} G_1(\rho) &= (1 + \rho)G_0(\rho) - 1 \\ G_2(\rho) &= (1 + \rho)^2 G_0(\rho) - (1 + \rho). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Substituyendo las relaciones (2.26) en la Ec. (2.25), obtenemos

$$G_0(\rho)[u + w(1 + \rho)^2 + wu(1 + \rho)] - w(1 + \rho) - wu + 1 = 0. \quad (2.27)$$

Esta última ecuación da, de manera implícita, la energía de amarre normalizada,  $\rho$ , como función de  $U$  y  $V$ . Para un ancho de banda dado la energía de amarre decrece conforme la dimensión crece manteniendo  $U$  y  $V$  fijos.

Puede observarse que existen valores umbrales de los parámetros  $U$  y  $V$  para que el apareamiento sea posible. Haciendo  $\rho = 0$  en la Ec. (2.27) obtenemos:

$$(1 + u)(1 + w) - 1 - \frac{(uw - w - 1)}{G_0(0)} \leq 0. \quad (2.28)$$

En una y dos dimensiones,  $G_0 = \infty$ , por lo que la condición de apareamiento es

$$(1 + u)(1 + w) - 1 \leq 0. \quad (2.29)$$

Las amplitudes  $f_I$  de la función de onda del par, pueden obtenerse una vez que la energía de amarre ha sido encontrada. Las amplitudes  $f_0$  y  $f_I$  se obtienen directamente de las Ecs. (2.23). Para las otras amplitudes primero se obtiene  $f(\mathbf{k})$  de la Ec. (2.21), para después obtener las amplitudes en el espacio real a través de la relación (2.22).

Con el fin de fijar ideas resolvamos, a manera de ejemplo, el problema de Hubbard simple para dos partículas con espín total cero, en una cadena lineal. En este caso particular tenemos que  $V = 0$ , por lo que la Ec. (2.27) se reduce a:

$$G_0(\rho)u + 1 = 0.$$

O bien

$$G_0(\rho) = -\frac{1}{u}. \quad (2.30)$$

donde  $G_0(\rho)$  viene dada por:

$$G_0(\rho) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{1 + \rho + \frac{\epsilon(k)}{2t}} \quad (2.31)$$

En una dimensión tenemos que  $\epsilon(k) = -2t \cos(k)$  y  $Z = 2$ . De esta forma

$$G_0(\rho) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{1 + \rho - \frac{2t \cos(k)}{2t}} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{1 + \rho - \cos(k)} = \frac{1}{1 + \rho} \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{1 + C \cos k}$$

donde  $C \equiv \frac{-1}{1+\rho}$ .

Aproximando la suma sobre  $k$  en la primera zona de Brillouin (1ZB) por una integral ( $\frac{1}{N} \sum_k \rightarrow \frac{1}{v_{1ZB}} \int_{1ZB}$ ) obtenemos

$$G_0(\rho) = \frac{1}{1 + \rho} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{1 + C \cos(k)} \quad (2.32)$$

donde hemos considerado el parámetro de red igual a 1. La integral de la ecuación anterior viene dada por (Gradshteyn y Ryzhik, 1980):

$$\int \frac{dk}{B + C \cos(Ak)} = \frac{2}{A \sqrt{B^2 - C^2}} \tan^{-1} \left[ \frac{(B - C) \tan\left(\frac{Ak}{2}\right)}{\sqrt{B^2 - C^2}} \right]$$

para  $B^2 > C^2$ .

En este caso  $B^2 = 1 > \left(\frac{1}{1+\rho}\right)^2 \equiv C^2$  y  $A = 1$ . Por lo tanto

$$\begin{aligned} (1 + \rho)G_0(\rho) &= \frac{1}{2\pi} \frac{2}{\sqrt{1 - C^2}} \tan^{-1} \left[ \frac{(1 - C) \tan\left(\frac{k}{2}\right)}{\sqrt{1 - C^2}} \right] \Bigg|_{-\pi}^{\pi} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{2}{\sqrt{1 - C^2}} \left[ \tan^{-1}(\infty) - \tan^{-1}(-\infty) \right] = \frac{1}{2\pi} \frac{2}{\sqrt{1 - C^2}} \left( \frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2}\right) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 - C^2}} = \frac{(1 + \rho)}{\sqrt{(1 + \rho)^2 - 1}} \end{aligned}$$

donde en el último paso hemos sustituido  $C$  por su valor  $\frac{-1}{1+\rho}$ .

Por consiguiente



$$G_0(\rho) = \frac{1}{\sqrt{(1+\rho)^2 - 1}}. \quad (2.33)$$

Sustituyendo la Ec. (2.33) en la Ec. (2.30) obtenemos

$$\frac{1}{\sqrt{(1+\rho)^2 - 1}} = \frac{-1}{u},$$

o bien

$$(1+\rho)^2 - 1 = u^2$$

de donde

$$\rho = \sqrt{u^2 + 1} - 1.$$

Pero  $\rho = \frac{\Delta}{D}$  y  $u = \frac{U}{D}$ , por lo que

$$\Delta = D \left( \sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2} - 1 \right). \quad (2.34)$$

Ahora bien, para encontrar las amplitudes  $f_n$  de la función de onda del par en el espacio real aplicamos, como ya se mencionó, una transformada de Fourier a  $f(k)$ , la cual se obtiene a partir de la Ec. (2.21). En este caso tenemos que  $V = 0$  y por lo tanto

$$f(k) = \frac{U f_0}{E - 2\epsilon(k)}.$$

Pero  $E = -D - \Delta$  y, en una dimensión,  $\epsilon(k) = -2t \cos(k)$ , por lo que tenemos

$$f(k) = \frac{U f_0}{-(D + \Delta) + 4t \cos(k)}.$$

Efectuando la transformada de Fourier de  $f(k)$  obtenemos

$$f_n = \frac{1}{N} \sum_k e^{-ik \cdot R_n} f(k) = \frac{U f_0}{N} \sum_k \frac{e^{-ikn}}{-(D + \Delta) + 4t \cos(k)}$$

donde la última igualdad se sigue de que  $R_n = na$  donde  $a$  es el parámetro de red que hemos considerado igual a 1.

Aproximando la suma sobre  $k$  en la primera zona de Brillouin (1ZB) por una integral ( $\frac{1}{N} \sum_k \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-1/2}^{1/2}$ ) y considerando la paridad del integrando, obtenemos

$$\begin{aligned} f_n &= \frac{U f_0}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dx e^{inx}}{-(D + \Delta) + 4t \cos(x)} = \frac{U f_0}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dx \cos(nx)}{-(D + \Delta) + 4t \cos(x)} \\ &= \frac{-U f_0}{\pi(D + \Delta)} \int_0^{\pi} \frac{dx \cos(nx)}{1 - \frac{4t}{D + \Delta} \cos(x)} = \frac{-U f_0}{\pi(D + \Delta)} \int_0^{\pi} \frac{dx \cos(nx)}{1 + A \cos(x)}, \end{aligned}$$

donde  $A \equiv \frac{-4t}{D + \Delta}$ . Pero  $D = 4t$  y  $\Delta = D \left( \sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2} - 1 \right)$  (ver Ec. (2.34)), por lo que

$$A = \frac{-D}{D + \Delta} = \frac{-D}{D + (D \sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2} - D)},$$

de donde se sigue que:

$$A = \frac{-1}{\sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2}}. \quad (2.35)$$

Por otra parte, utilizando la relación (Gradshteyn y Ryzhik, 1980):

$$\int_0^{\pi} \frac{dx \cos(nx)}{1 + A \cos(x)} = \frac{\pi}{\sqrt{1 - A^2}} \left( \frac{\sqrt{1 - A^2} - 1}{A} \right)^n,$$

obtenemos que:

$$f_n = \frac{-U f_0}{\pi(D + \Delta)} \frac{\pi}{\sqrt{1 - A^2}} \left( \frac{\sqrt{1 - A^2} - 1}{A} \right)^n.$$

Sustituyendo los valores de  $A$  y  $\Delta$  (Ecs. (2.35) y (2.34), respectivamente) en la última relación y considerando que  $\sqrt{1 - A^2} = \frac{\frac{|U|}{D}}{\sqrt{1 + (\frac{U}{D})^2}}$ , obtenemos

$$f_n = \frac{-U f_0}{D \sqrt{1 + (\frac{U}{D})^2}} \frac{\sqrt{1 + (\frac{U}{D})^2}}{\frac{|U|}{D}} \left[ -\sqrt{1 + (\frac{U}{D})^2} \left( \frac{|U|}{D} - 1 \right) \right]^n.$$

Simplificando y considerando que  $-\frac{U}{D} = \frac{|U|}{D}$ , llegamos a la siguiente expresión para las amplitudes de la función de onda en el espacio real

$$f_n = f_0 \left[ \sqrt{1 + (\frac{U}{D})^2} - \frac{|U|}{D} \right]^n. \quad (2.36)$$

Cabe señalar que obtenemos las mismas expresiones para  $\Delta$  y  $f_n$  (ver Apéndice C) utilizando el método del espacio de estados y su mapeo, el cual veremos en el siguiente capítulo.

## Capítulo 3

# Apareamiento Electrónico en el Espacio Real

### 3.1 Espacio de Estados y su mapeo

En esta sección se presenta de manera detallada el método del espacio de estados y su mapeo (Navarro y Wang, 1992a, 1992b), que permite diagonalizar en forma exacta el hamiltoniano de Hubbard extendido para redes infinitas con pocos electrones, trabajando en el espacio real. Este método consiste esencialmente en mapear el problema de Hubbard a un problema de amarre fuerte en un espacio de mayor dimensión, lo cual nos permite, como ya mencionamos, encontrar la solución exacta debido a que el problema de amarre fuerte está resuelto.

Con el fin de explicar de una manera sencilla este método, analizaremos un sistema unidimensional constituido por dos electrones con espines “opuestos” (es decir, el espín total del sistema es cero) en una cadena lineal de  $N$  sitios ( $N = 2, 3, 4, \dots$ ).

Para  $N = 2$ , por ejemplo, los posibles estados de configuración de este sistema serán:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\pm 0\rangle \\ |2\rangle &= |+ -\rangle \\ |3\rangle &= |0\pm\rangle \\ |4\rangle &= |- +\rangle \end{aligned} \tag{3.1}$$

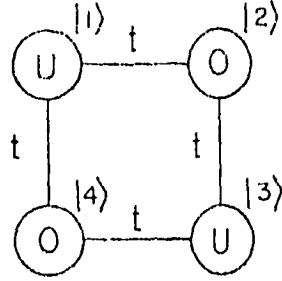


Figura 3.1: Representación geométrica (red de estados) de los estados de dos electrones con espín total cero en una cadena de dos sitios, los estados se representan por círculos y las *auto-energías* se indican dentro de éstos. La numeración fuera de los círculos corresponde a los estados indicados en la Ec. 3.1.

donde el signo + representa un electrón con espín hacia arriba (es decir, la componente  $z$  del espín del electrón es  $1/2$ ), el signo - un electrón con espín hacia abajo (la componente  $z$  del espín del electrón es  $-1/2$ ) y el signo  $\pm$  un sitio con dos electrones, uno con espín hacia arriba y otro con espín hacia abajo, finalmente el 0 representa un sitio vacío. Para fijar ideas consideremos que los dos electrones interactúan a través del hamiltoniano de Hubbard simple (más adelante consideraremos el hamiltoniano de Hubbard extendido):

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (3.2)$$

Este hamiltoniano operando sobre el estado  $|1\rangle$  lo conecta (esto es, los elementos de matriz correspondientes son distintos de cero) a los estados  $|2\rangle$  y  $|4\rangle$  (ver Fig. 3.1). La *auto-energía* de los estados  $|1\rangle$  y  $|3\rangle$  es  $U$  mientras que la *auto-energía* de los estados  $|2\rangle$  y  $|4\rangle$  es 0.

Nótese que el problema de muchos cuerpos (el cual involucra el producto de cuatro operadores fermiónicos) ha sido mapeado al de una sola partícula en un problema de amarre fuerte. Si el operador  $b_i^\dagger$  crea un estado  $|i\rangle$  en la Ec. (3.1), el nuevo hamiltoniano es (Trugman, 1990):

$$\tilde{H} = \sum_{i,j} t_{ij} b_i^\dagger b_j + \sum_i \epsilon_i b_i^\dagger b_i, \quad (3.3)$$

el cual no contiene interacciones entre partículas de manera explícita.

Sin embargo, los sitios en este problema de amarre fuerte representan estados de muchos cuerpos y no los orbitales atómicos o funciones de Wannier que usualmente se utilizan.

En notación matricial  $\tilde{H}$  viene dada por:

$$\begin{pmatrix} U & t & 0 & t \\ t & 0 & t & 0 \\ 0 & t & U & t \\ t & 0 & t & 0 \end{pmatrix}$$

Esta matriz puede diagonalizarse de manera exacta. Los cuatro valores propios son:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \\ E_2 &= 0 \\ E_3 &= U \\ E_4 &= \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Los vectores propios (sin normalizar) que corresponden a estas energías son:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |2\rangle + |4\rangle - \frac{E_1}{2t}(|1\rangle + |3\rangle) \\ |\psi_2\rangle &= |2\rangle - |4\rangle \\ |\psi_3\rangle &= |1\rangle - |3\rangle \\ |\psi_4\rangle &= |2\rangle + |4\rangle - \frac{E_4}{2t}(|1\rangle + |3\rangle) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aquí  $|1\rangle$  y  $|4\rangle$  corresponden a un estado de singlete mientras que  $|2\rangle$  y  $|3\rangle$  corresponden a un estado de triplete. Así, en este sencillo ejemplo, hemos podido encontrar una solución exacta al problema de Hubbard mapeándolo a un problema de amarre fuerte.

En general, el número de estados de configuración para una red cualquiera de  $N$  sitios con dos electrones con espín total cero es  $N^2$ .

Para el caso de cuatro sitios, los estados de configuración pueden ordenarse de la siguiente forma:

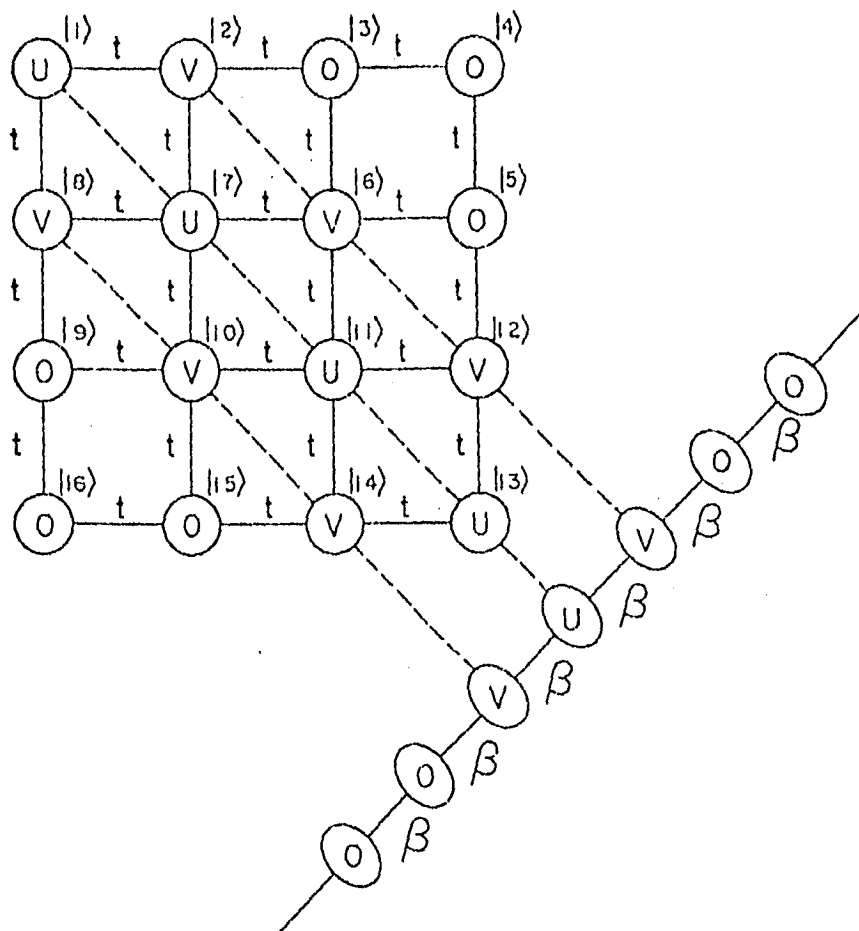


Figura 3.2: Representación geométrica (red de estados) de los estados de dos electrones con espín total cero en una cadena de cuatro sitios, los estados se representan por círculos y las auto-energías se indican dentro de éstos. La numeración fuera de los círculos corresponde a los estados indicados en la Ec. 3.6. La red de estados se mapa a una cadena lineal que contiene impurezas y la dirección de proyección se indica por las líneas discontinuas. La cadena final esta formada por estados efectivos, representados por elipses y parámetros de transferencia efectivos indicados por  $\beta$ .

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= |\pm 000\rangle, & |2\rangle &= |+-00\rangle, & |3\rangle &= |+0-0\rangle, & |4\rangle &= |+00-\rangle, \\
|5\rangle &= |0+0-\rangle, & |6\rangle &= |0+-0\rangle, & |7\rangle &= |0\pm 00\rangle, & |8\rangle &= |-+00\rangle, \\
|9\rangle &= |-0+0\rangle, & |10\rangle &= |0-+0\rangle, & |11\rangle &= |00\pm 0\rangle, & |12\rangle &= |00+-\rangle, \\
|13\rangle &= |000\pm\rangle, & |14\rangle &= |00-+\rangle, & |15\rangle &= |0-0+\rangle, & |16\rangle &= |-00+\rangle.
\end{aligned} \tag{3.6}$$

En la figura 3.2 se muestra la representación geométrica de los 16 estados anteriores, donde los círculos indican los estados de configuración y la numeración corresponde a cada uno de los estados de la Ec. (3.6). La forma de colocar cada uno de los estados, dentro de la representación geométrica del espacio de estados, es tomando en cuenta que habrá un enlace entre dos estados siempre y cuando la forma de pasar de uno de los estados al otro, sea mediante el salto de un electrón de un sitio a otro sitio vecino, ya que estamos considerando solamente interacciones a primeros vecinos. En cualquier otro caso no habrá enlaces.

Dentro del hamiltoniano de Hubbard extendido, la existencia de un estado con un sitio ocupado por dos electrones requiere una energía  $U$ , como es el caso de los estados  $|1\rangle$ ,  $|7\rangle$ ,  $|11\rangle$  y  $|13\rangle$ . Asimismo, un estado en el cual los dos electrones se encuentran en sitios vecinos más próximos, demanda una energía  $V$ . Por ejemplo, en la Ec. (3.6) los estados  $|2\rangle$ ,  $|6\rangle$ ,  $|8\rangle$ ,  $|10\rangle$ ,  $|12\rangle$  y  $|14\rangle$  tienen una auto-energía  $V$ . En cambio, un estado con dos electrones situados en sitios lejanos no exige ninguna energía, dentro del hamiltoniano de Hubbard extendido (Ec. 2.11). La amplitud de la probabilidad de transición entre los estados vecinos de la Fig. 3.2 es  $t$ , ya que la diferencia entre estos dos estados es simplemente el salto (*hopping*) de un electrón de un sitio a otro sitio vecino (ver Ec. 3.6). Por lo tanto, el problema original del hamiltoniano de Hubbard extendido en una cadena lineal con dos electrones con espín total cero es equivalente a un problema de amarre fuerte de una red bidimensional que contiene impurezas cuyas *auto*-energías pueden ser  $U$  o  $V$ .

Ahora bien, cuando el hamiltoniano no depende del espín, la función de onda de un sistema de partículas puede escribirse en forma de producto

$$\psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \tag{3.7}$$

donde  $\zeta_i$  representa el conjunto de tres coordenadas espaciales y la proyección del espín de la partícula  $i$ . La función  $\varphi$  depende únicamente de las coordenadas de las partículas, y la función  $\chi$ , sólo de sus espines; a la primera función se le llama función de onda espacial u orbital y a la segunda función de onda de espín. En este caso, en el que el hamiltoniano no depende del espín, la ecuación de Schrödinger sólo determina la función de onda espacial  $\varphi$ , dejando la función  $\chi$  arbitraria.

No obstante, a pesar de la independencia del hamiltoniano respecto del espín, existe una dependencia de la energía con respecto al espín total del sistema, la cual procede, a fin



de cuentas, de la indistinguibilidad de las partículas idénticas. Consideremos un sistema constituido por dos partículas idénticas. Después de resolver la ecuación de Schrödinger hallamos una serie de niveles de energía a cada uno de los cuales corresponde una determinada función de onda espacial  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  simétrica o antisimétrica. Efectivamente, en virtud de la identidad de las partículas, el hamiltoniano (y con él la ecuación de Schrödinger) del sistema es invariante respecto de la permutación de aquéllas. Si los niveles de energía son no degenerados, al permutar las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  la función  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sólo puede cambiar en un factor constante; pero si se hace de nuevo la permutación se comprueba que este factor puede ser igual únicamente a  $\pm 1$ . Cuando existe degeneración siempre es posible elegir combinaciones lineales de las funciones, relativas al nivel de energía dado, que también cumplan esta condición. Si el sistema consta de dos electrones, la función de onda total del sistema (o sea, el producto de la función de onda espacial y la función de onda de espín) debe ser antisimétrica bajo el intercambio de los dos electrones. Por esto, si la función de onda espacial es simétrica, la función de espín debe ser antisimétrica y viceversa. Aquellos niveles de energía a los cuales corresponden soluciones simétricas  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de la ecuación de Schrödinger pueden realmente existir para un espín total del sistema igual a cero (estado de singulete), es decir, cuando los espines de ambos electrones son "antiparalelos", dando una suma nula. Pero los valores de la energía ligados a funciones antisimétricas  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  exigen un espín total igual a la unidad (estado de triplete), es decir, los electrones deben ser "paralelos".

La antisimetría de la función de onda total asegura que dos electrones con el mismo valor de la proyección del espín, no pueden ocupar el mismo estado (Principio de Exclusión de Pauli), lo cual significa, dentro del modelo de Hubbard, el mismo sitio. En el caso de dos electrones asociamos las combinaciones de singulete y triplete con las soluciones simétricas y antisimétricas del problema de amarre fuerte en el espacio de estados sin restricciones estadísticas debidas al Principio de Exclusión de Pauli. Esto es, al resolver el problema de amarre fuerte en el espacio de estados, se obtendrá un conjunto de soluciones. De este conjunto de soluciones, las funciones de onda simétricas corresponden al singulete mientras que las funciones de onda antisimétricas corresponden al triplete.

Para el caso de dos electrones en una cadena lineal con un número infinito de sitios, la red de estados tiene la forma de un arreglo cuadrático bidimensional infinito con un número infinito de impurezas, localizadas en las cadenas diagonales (ver Fig. 3.2). Esta red de estados tiene solución exacta, puesto que, como ya mencionamos el hamiltoniano para dicha red es el de amarre fuerte. Una forma simple de encontrar la solución consiste en aprovechar la simetría traslacional de las impurezas y mapear la red bidimensional a una cadena lineal (Falicov e Yndurain, 1975), como se muestra en la Fig. 3.2, donde  $\beta = 2t \cos(Ka/\sqrt{2})$  es el parámetro de transferencia efectivo entre dos estados efectivos vecinos, siendo  $a = 1$  la distancia de la red de estados y  $K$  el vector de onda en la dirección de la proyección (ver Apéndice B). En otras palabras, estamos tratando la red bidimensional en un espacio combinado, una dirección en el espacio real y la otra en el espacio recíproco. Para cada  $K$  dada, tenemos una red unidimensional que puede resolverse por medio de la técnica de la matriz de transferencia (Falicov e Yndurain, 1975). Finalmente, el resultado de una dimensión se tiene que integrar con respecto a  $K$

sobre la primera zona de Brillouin.

En el caso de dos electrones con espín total cero en una red cuadrada infinita, tenemos que  $n = 2$  y  $d = 2$ , y los estados forman una red hiper-cúbica en un espacio de cuatro dimensiones. La manera de encontrar la solución es similar al caso unidimensional. Primero, se realiza un mapeo del arreglo de estados de cuatro dimensiones a una red de dos dimensiones, solamente que ahora se tienen dos parámetros de transferencia efectivos:  $\beta_x = 2t \cos(K_x a / \sqrt{2})$  y  $\beta_y = 2t \cos(K_y a / \sqrt{2})$ , donde  $K_x$  y  $K_y$  son los vectores de onda en el plano de proyección  $xy$ . Para cada par  $(K_x, K_y)$  se tiene una red cuadrática bidimensional de estados con una impureza cuya *auto-energía* es  $U$ , rodeada por cuatro estados cuya *auto-energía* es  $V$  y los demás estados con *auto-energía* igual a cero. Dicha red se resuelve dentro del hamiltoniano de amarre fuerte, el resultado bidimensional se integra con respecto a  $K_x$  y a  $K_y$  sobre toda la primera zona de Brillouin.

Para el caso general de  $n$  electrones en un cristal de  $d$  dimensiones, el arreglo geométrico del conjunto de estados corresponde a una red de  $nd$ -dimensiones, donde el principio de exclusión de Pauli determina la forma geométrica de dicha red. Este arreglo de estados puede ser descrito por medio de un hamiltoniano de amarre fuerte, donde la *auto-energía* de los estados con un sitio doblemente ocupado estará dada por  $U$ , la *auto-energía* para los estados con sitios vecinos que estén simplemente ocupados estará dada por  $V$  y los demás estados tendrán *auto-energía* igual a cero. La integral de transferencia entre dos estados vecinos será  $t$ .

### 3.2 Apareamiento en la Red Triangular

En esta sección consideraremos la solución del hamiltoniano de Hubbard extendido para el problema de dos electrones así como el de dos huecos, tanto con espín total cero como con espín total uno, en una red triangular infinita, usando el método del espacio de estados y su mapeo.

En el caso de una red triangular infinita con dos electrones, los estados de configuración forman una red tetradimensional descrita por un hamiltoniano de amarre fuerte, cuya estructura está determinada por el principio de exclusión de Pauli. La manera de encontrar la solución a este problema es similar al caso de una dimensión, excepto que ahora el mapeo se hace de una red de estados de cuatro dimensiones a una red de estados efectivos bidimensional. Como se muestra en la Fig. 3.3, este arreglo bidimensional resulta ser una red triangular infinita con un sitio central con *auto-energía*  $U$  rodeado por seis sitios vecinos con *auto-energía*  $V$ . Los sitios restantes tienen *auto-energía* cero. En esta red proyectada se tienen tres parámetros de transferencia (*hopping*) efectivos, correspondientes a las tres direcciones distintas que se pueden identificar en la red triangular. Estos parámetros de transferencia efectivos son:  $\beta_x = 2t \cos(K_x a / \sqrt{2})$  y  $\beta_y^\pm = 2t \cos[(K_x \pm \sqrt{3}K_y)a/2\sqrt{2}]$ , donde  $K_x$  y  $K_y$  son las componentes del vector de onda en el plano de proyección  $xy$ . Los resultados bidimensionales deben integrarse con respecto a  $K_x$  y  $K_y$  dentro de la primera

zona de Brillouin.

Con el fin de analizar el apareamiento en la red triangular, se ha estudiado la energía de amarre o "gap" ( $\Delta$ ) y la longitud de coherencia ( $\xi$ ), tanto para el sistema de dos electrones como para el sistema de dos huecos.

El comportamiento de dos huecos puede deducirse estudiando dos electrones en el sistema con el parámetro de transferencia con el signo cambiado. Como ya se mencionó, las funciones de onda espaciales simétricas, estarán asociadas al singlete mientras que las funciones de onda espaciales antisimétricas estarán asociadas al triplete. Para el caso de dos electrones, el parámetro  $t_{ij} = t$  en la ecuación (2.11) se tomó igual a  $-1$ , mientras que para el caso de huecos se tomó igual a  $+1$ . Una vez proyectado el arreglo tetradimensional de estados a una red efectiva se llevaron a cabo diagonalizaciones numéricas en una red triangular truncada de 2269 estados efectivos para el caso de dos electrones con espín total cero y en una red triangular truncada de 1801 estados efectivos para el caso de dos huecos con espín total cero. Los cálculos se efectuaron para los distintos regímenes de interacción que contempla el hamiltoniano de Hubbard extendido. Para el caso de dos electrones y dos huecos en el estado triplete (espín total uno) los cálculos se realizaron en una red triangular truncada de 1801 estados efectivos.

Es importante señalar que, debido a la simetría de la función de onda del estado base de dos electrones con espín total cero, la red de 2269 estados efectivos puede renormalizarse a una doceava parte de su tamaño total, de tal forma que la matriz que se diagonaliza (para cada  $U$  y  $V$ ) es de  $210 \times 210$ . El tamaño de la matriz utilizada para las diagonalizaciones numéricas se escogió como el mínimo tamaño para el cual las cantidades físicas, tales como la energía de amarre y la longitud de coherencia, no tenían una variación importante con el tamaño de la matriz.

Sin embargo, para el caso de dos huecos con espín total cero así como para los casos de dos partículas con espín total uno, la red de 1801 estados efectivos se renormaliza solamente a la mitad de su tamaño total con el fin de considerar estados cuyas funciones de onda no tienen la simetría rotacional de la red, de tal forma que la matriz que se diagonaliza (para cada  $U$  y  $V$ ) es de  $913 \times 913$ . Notemos que la simetría o bien la antisimetría de la función de onda espacial de dos fermiones, nos permite renormalizar una red dada a la mitad con condiciones a la frontera simétricas o antisimétricas dependiendo si se considera espín total cero o espín total uno, respectivamente.

La energía de amarre ha sido calculada a partir de la diferencia de energías entre el estado de par con energía más baja ( $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ ) y el borde inferior de la banda cuando no hay interacción electrón-electrón.

La longitud de coherencia  $\xi$  constituye otra cantidad importante para caracterizar el estado apareado y se calcula directamente a partir de la extensión espacial de la función de probabilidad del par de electrones,  $|\psi(r)|^2$ , donde  $r$  es la distancia entre las dos partículas. En el presente trabajo consideraremos que  $\xi$  es la separación entre los dos electrones

cuando  $|\psi(r = \xi)|^2$  tiene el valor  $1/e$  del valor máximo de  $|\psi(r)|^2$ .

En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran las gráficas de la energía de amarre como función de los parámetros de interacción  $U$  y  $V$ , para dos electrones y para dos huecos (en ambos casos se considera el estado de singulete) en una red triangular infinita, respectivamente.

En ambas gráficas se puede notar la falta de simetría entre las variaciones de la energía de amarre como función de  $U$  y como función de  $V$ , así como la dependencia casi lineal entre la energía de amarre y el parámetro  $U$  para  $\frac{V}{|t|} \gg 0$ .

Es importante hacer notar la evidente asimetría que existe entre la energía de amarre de dos electrones y la energía de amarre de dos huecos en una red frustrada como lo es la red triangular. Asimismo, al comparar las gráficas 3.4 y 3.5, se observa que el apareamiento de dos huecos en el estado de singulete es más fuerte que el apareamiento de dos electrones en el estado de singulete para todos los regímenes de interacción que considera el hamiltoniano de Hubbard extendido.

Finalmente en ambas gráficas se muestra, en la frontera de la superficie con  $\Delta = 0$ , la transición de fase entre el estado apareado y el estado no apareado. Cabe señalar que para cada  $U$  y  $V$  dados, existe una pequeña banda de estados apareados ya que para cada vector de onda  $\mathbf{K}$  se tiene un estado apareado. La existencia de la banda de los estados apareados caracterizados por el vector de onda en el plano de proyección  $\mathbf{K}$  indica que los pares de electrones son móviles y la movilidad de estos pares está directamente relacionada con el ancho de dicha banda.

En las figuras 3.6 y 3.7, se muestra el comportamiento de la longitud de coherencia en función de  $U$  y  $V$  para dos electrones y para dos huecos en el estado de singulete en una red triangular, respectivamente. Se puede observar, en ambos casos, que para los estados no ligados,  $\xi$  tiene la longitud del sistema y para los estados ligados  $U > 0$  y  $V < 0$ ,  $\xi$  decrece inversamente con la energía de amarre. Una de las peculiaridades del hamiltoniano de Hubbard extendido es que  $\xi$  es casi constante para todos los estados apareados cuando la atracción local  $U$  es lo suficientemente fuerte para dominar la interacción repulsiva interatómica  $V$ . Esta característica se presenta para sistemas tanto de una dimensión como de dos dimensiones (ver Apéndice C).

Cabe mencionar que cuando  $V < 0$  y  $U > 0$ , la longitud de coherencia es siempre más grande que el parámetro de red. También se puede notar que para el régimen de interacciones fuertes, la longitud de coherencia para una  $V$  dada es mayor en un parámetro de la red que la correspondiente al mismo valor de  $U$ . Esto se debe a que  $V$  es el parámetro de las interacciones interatómicas y consecuentemente, la máxima probabilidad de encontrar el par se obtiene cuando éste tiene una separación de un parámetro de la red. Por lo tanto, la extensión característica superior del par de electrones, bajo la atracción de  $V < 0$ , es siempre mayor que el parámetro de la red.

Por último observamos que la longitud de coherencia para dos huecos en el estado de singulete es más pequeña que la de dos electrones en el estado de singulete para todos los

régimenes de interacción, ya que el apareamiento de dos huecos es mucho más fuerte que el de dos electrones, lo cual conduce a una mayor localización de la función de onda del par de huecos.

En la Fig. 3.8 se muestran las gráficas de la energía de amarre y la longitud de coherencia tanto para dos huecos como para dos electrones en el estado de triplete. Se observa que, también en este caso, el apareamiento de dos huecos es mucho más fuerte que el de dos electrones.

En la Fig. 3.9 se hace una comparación entre la energía de amarre correspondiente a dos electrones que forman un estado de singulete en el límite de  $U \rightarrow \infty$  y la energía de amarre correspondiente a dos electrones que forman un estado de triplete. En el caso de dos electrones en el estado de singulete se observa que la energía de amarre es mayor que la energía de amarre correspondiente a dos electrones en el estado de triplete, aún para  $U \rightarrow \infty$ . Esto es, el estado con menor energía (estado base) de dos electrones apareados siempre es singulete. Sin embargo, para ciertos valores de  $U$  y  $V$ , el estado base de dos huecos apareados es triplete. Este hecho contrasta con lo que sucede en la cadena lineal y en la red cuadrada, ya que en éstas se tiene que el estado base siempre es singulete (ver Apéndice C). En la Fig. 3.10 se muestra el diagrama de fase para el estado base de dos huecos en la red triangular. Hacemos notar que para  $\frac{U}{|t|} < -1$  y  $\frac{V}{|t|} < -1$ , la curva que separa la región de singulete de la región de triplete se aproxima a  $\frac{U}{|t|} = \frac{V}{|t|} - 1$ , o bien a  $U = V - |t|$ . En este caso, si  $U < V - |t|$  el estado base es singulete y si  $U > V - |t|$ , el estado base es triplete.

A continuación se da una explicación cualitativa de porque la energía de amarre para dos huecos es mayor que la de dos electrones. Como ya se mencionó, el problema de Hubbard para dos partículas es equivalente a un problema de amarre fuerte de una sola partícula en una red con impurezas. En el caso de una red bidimensional con una impureza con autoenergía  $\epsilon$  ( $\epsilon < 0$ ) y descrita por un hamiltoniano de amarre fuerte, siempre existe un estado ligado sin importar que tan pequeña sea  $|\epsilon|$ . Para un valor de  $|\epsilon|$  muy pequeño se tiene que (Economou, 1983):

$$E_p - E_l \approx -C \exp\left(-\frac{1}{|\epsilon| \rho_d}\right); \quad \epsilon \leq 0 \quad (3.8)$$

donde  $C$  es una constante positiva,  $\rho_d$  es la densidad de estados en el extremo inferior de la banda de energía cuando no hay impureza alguna,  $E_l$  es el valor de la energía en ese punto y  $E_p$  es la energía del sistema cuando se considera a la impureza.

Así, la energía de amarre  $\Delta \equiv |E_p - E_l|$  para una perturbación pequeña depende exponencialmente del valor de dicha perturbación. Cabe señalar que tal dependencia proviene directamente de la discontinuidad de la densidad de estados (cuando no hay impurezas) en los extremos de la banda de energía, lo cual es un aspecto característico de los sistemas bidimensionales (Economou, 1983).

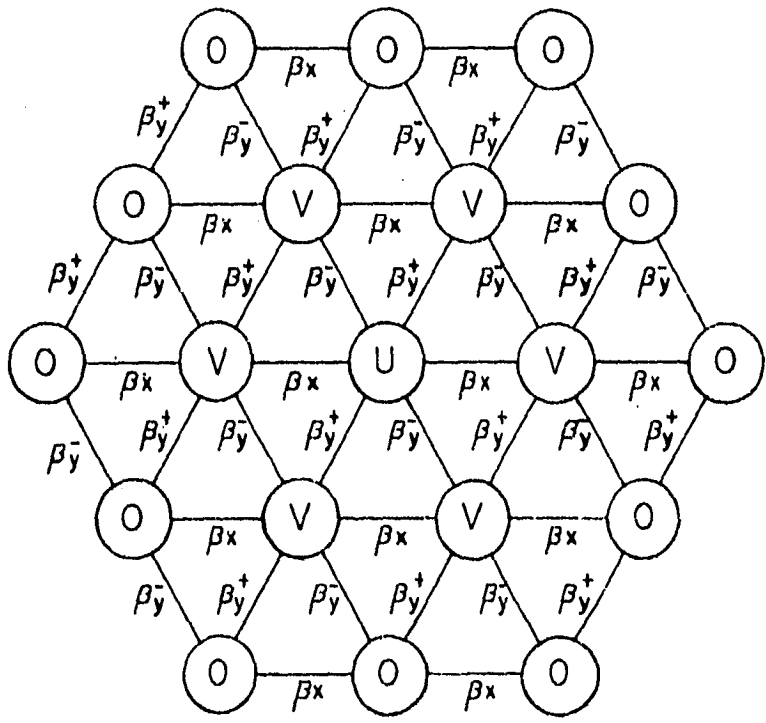


Figura 3.3: Red de estados efectivos para dos electrones con espín total cero en una red triangular. Se muestran las *auto-energías* (indicadas dentro de los círculos) así como los parámetros de transferencia efectivos:  $\beta_x$  y  $\beta_y^\pm$ .

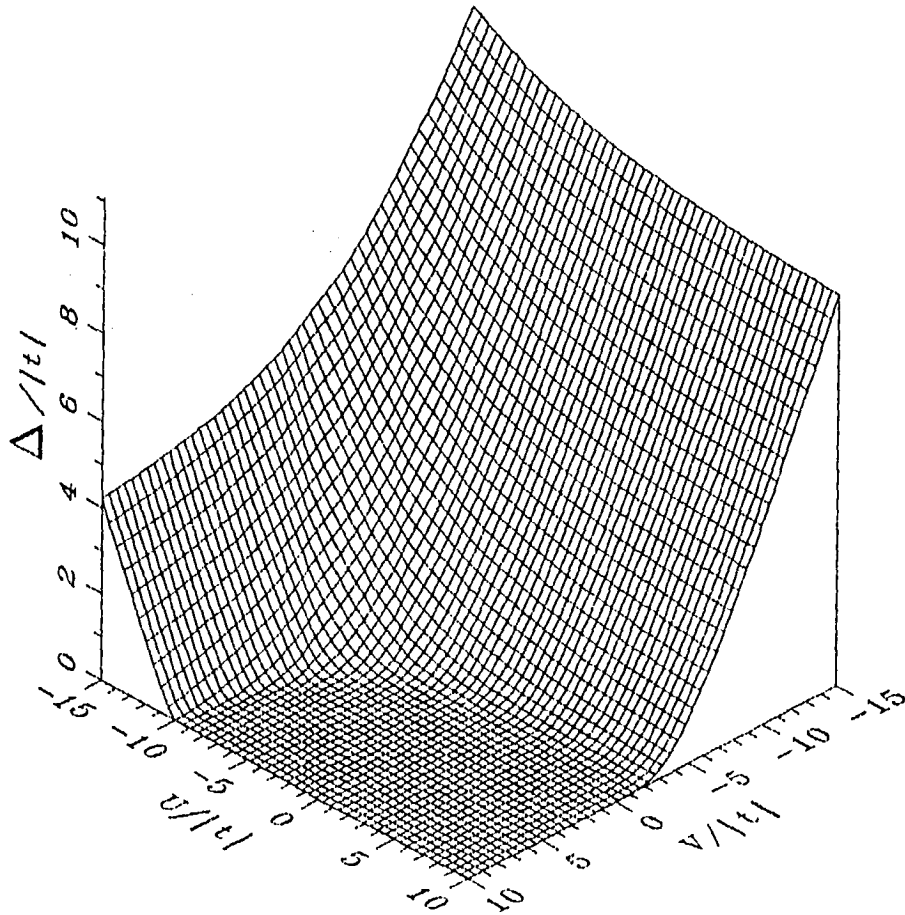


Figura 3.4: Energía de amarre ( $\Delta$ ) para dos electrones con espín total cero en una red triangular, en función de los parámetros  $U/t$  y  $V/t$ .

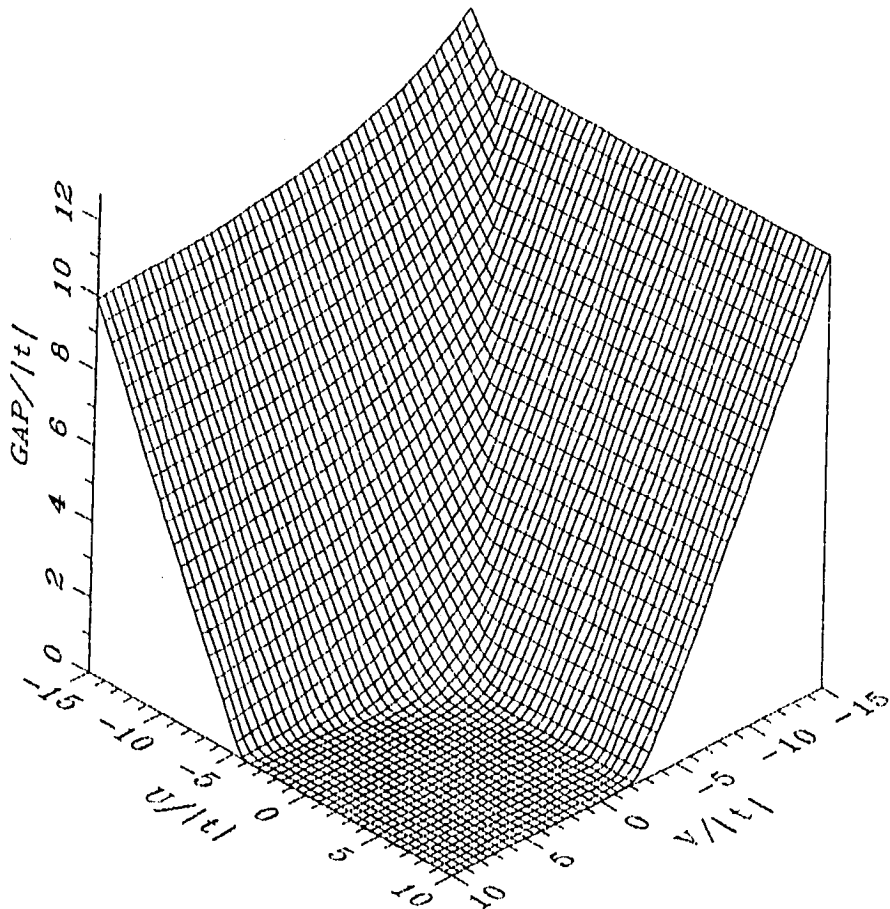


Figura 3.5: Energía de amarre ( $\Delta$ ) para dos huecos con espín total cero en una red triangular, en función de los parámetros  $U/|t|$  y  $V/|t|$ .



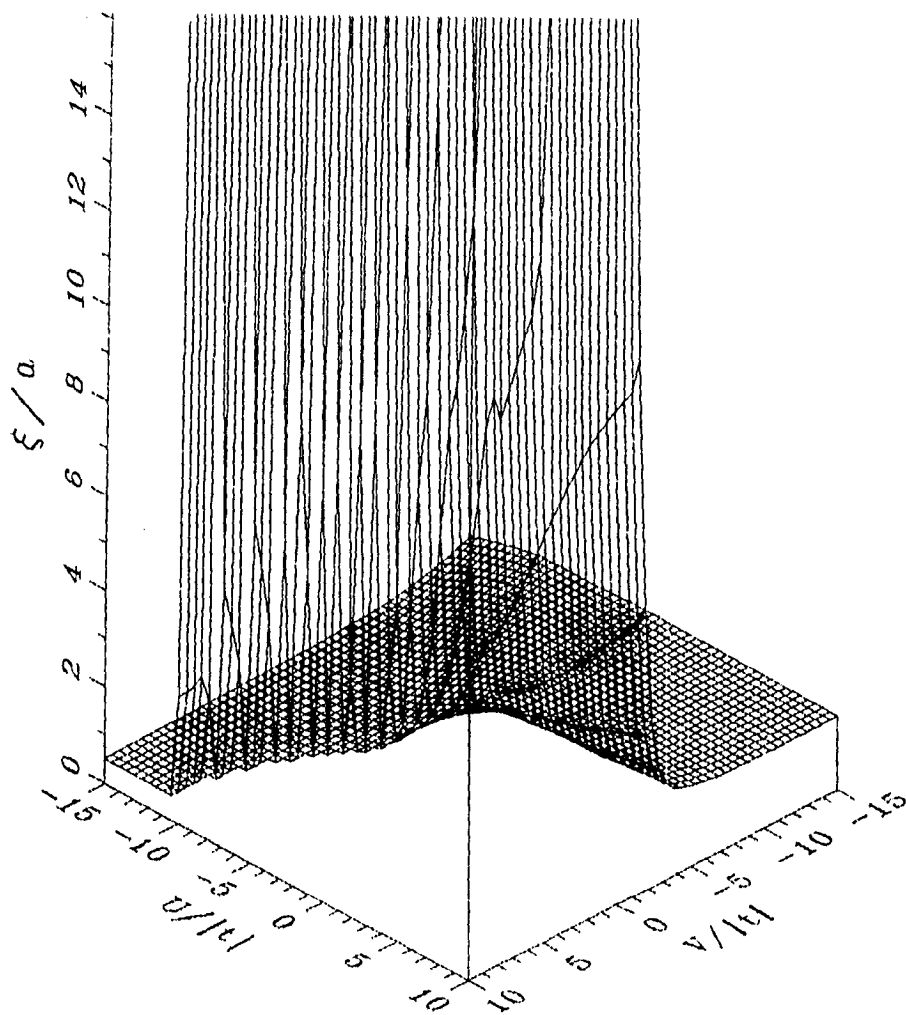


Figura 3.6: Longitud de coherencia ( $\xi$ ) vs.  $U/|t|$  y  $V/|t|$  para dos electrones con espín total cero en una red triangular.  $\xi$  es infinita para estados no apareados.

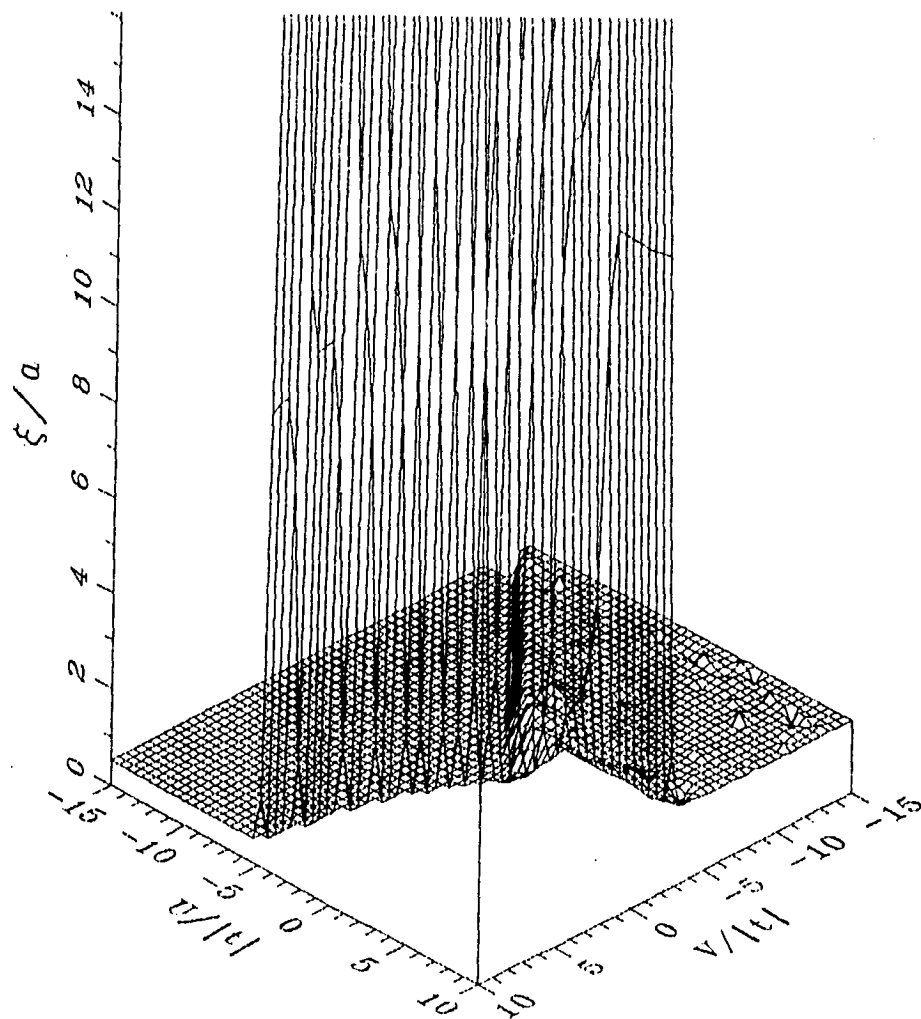


Figura 3.7: Longitud de coherencia ( $\xi$ ) vs.  $U/|t|$  y  $V/|t|$  para dos huecos con espín total cero en una red triangular.  $\xi$  es infinita para estados no apareados.

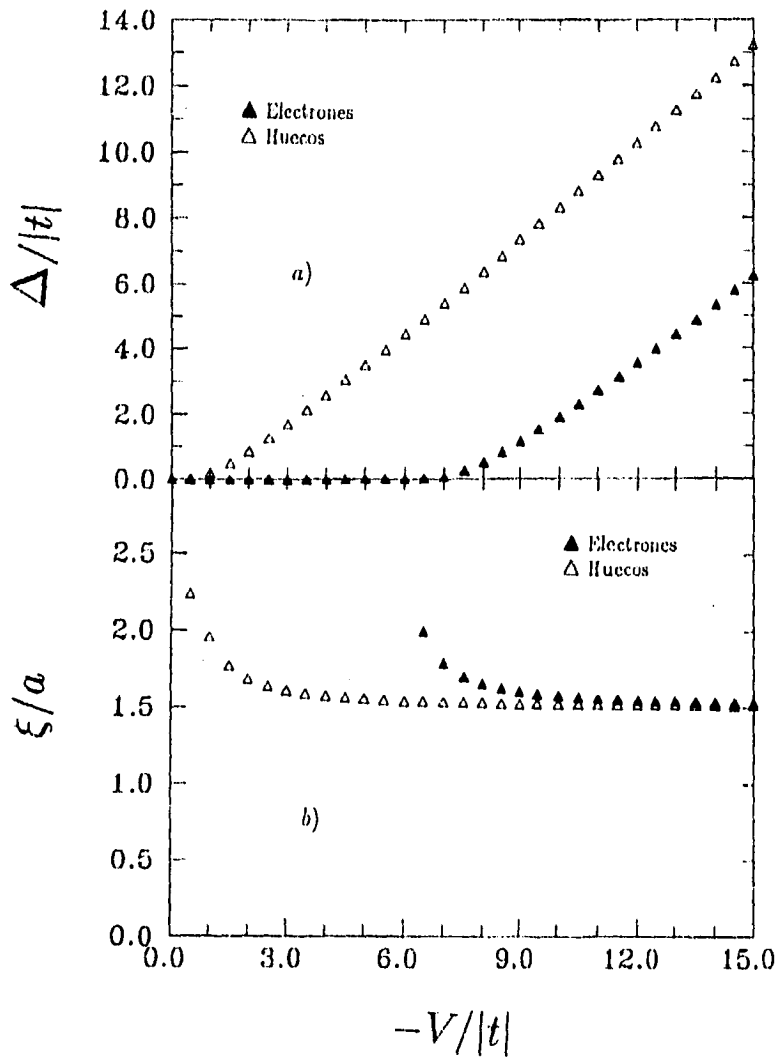


Figura 3.8: Gráficas de (a) la energía de amarre ( $\Delta$ ) y (b) la longitud de coherencia ( $\xi$ ) tanto para dos huecos como para dos electrones con espín total uno en una red triangular como función de  $V/|t|$ .

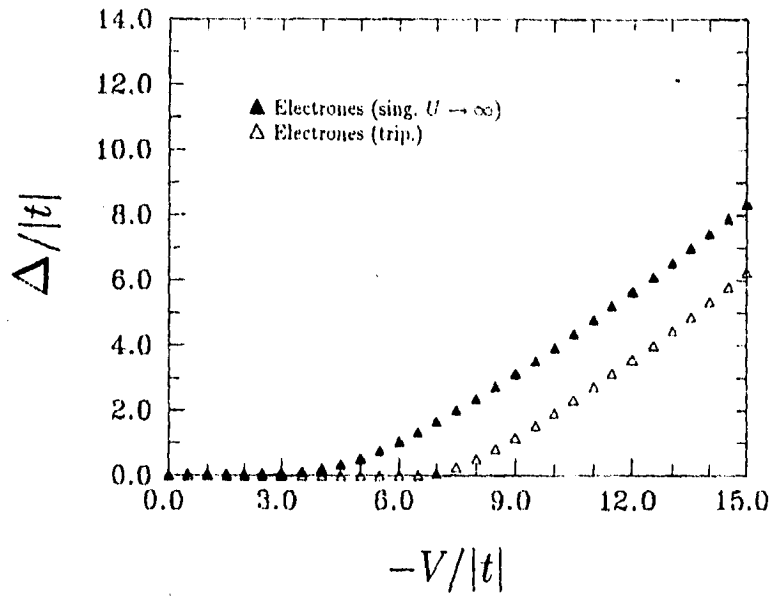


Figura 3.9: Comparación entre la energía de anarje ( $\Delta$ ) como función de  $V/|t|$ , correspondiente a dos electrones con espín total uno y la correspondiente a dos electrones con espín total cero en el límite  $U \rightarrow \infty$ .

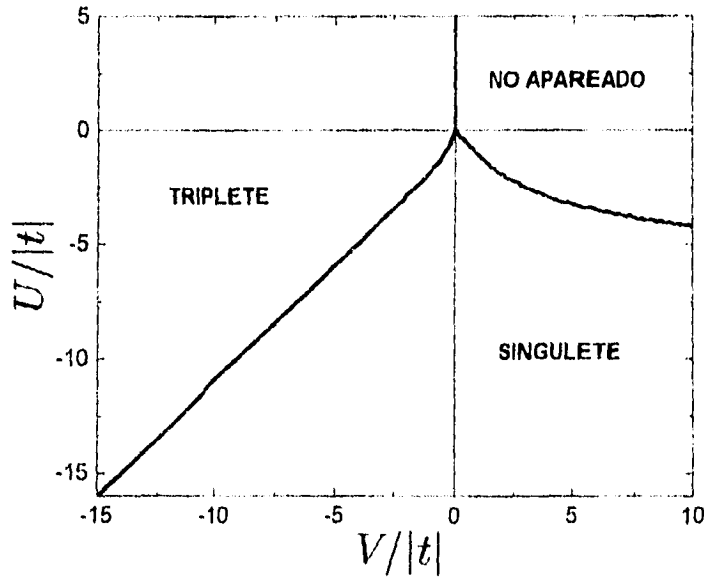


Figura 3.10: Diagrama de fase para el estado base de dos huecos en una red triangular. Para  $\frac{U}{|t|} < -1$  y  $\frac{V}{|t|} < -1$ , la curva que separa la región de singulete de la región de triplete se aproxima a  $\frac{U}{|t|} = \frac{V}{|t|} - 1$ .

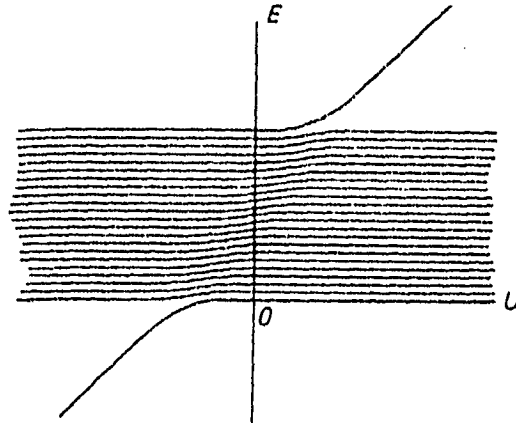


Figura 3.11: Banda de energía para un modelo simple de potencial tridimensional (potencial periódico con un solo defecto) como función de la desviación  $U$  del potencial del defecto del potencial en un sitio sin perturbar de la red. Dependiendo del signo de  $U$ , el estado de más alta o más baja energía se separa de la banda cuasicontinua. El estado separado está espacialmente localizado en la vecindad del defecto.

Ahora bien, en el caso de la red triangular tenemos que la densidad de estados (sin perturbar) en el extremo inferior de la banda de energía correspondiente a un hueco es mayor que la correspondiente a un electrón, como se aprecia en la Fig. 1.5. Cabe señalar que en esta figura se ha dibujado la densidad de estados para un electrón ( $\beta = -1$ ) en la red triangular. La densidad de estados para un hueco ( $\beta = 1$ ) en la red triangular corresponde a la misma gráfica pero cambiando  $E$  (energía) por  $-E$ . De esta manera la energía de amarre para dos huecos es mayor que la de dos electrones, al menos cuando tenemos  $U < 0$  y  $V = 0$  ya que este problema equivale a un problema de amarre fuerte con una impureza ( $U$ ). Extendiendo este argumento, al menos cualitativamente, a los demás casos ( $U \neq 0$  y  $V \neq 0$ ) podemos decir que el apareamiento de dos huecos es más fuerte que el de dos electrones debido a que la densidad de estados para un hueco en una red triangular sin perturbaciones es mayor que la de un electrón.

Como resolver el problema de apareamiento de dos partículas a través del hamiltoniano de Hubbard es equivalente a resolver el problema de una sola partícula en una red con impurezas, cabe discutir un poco lo que sucede en este último caso.

Es un resultado general (Madelung, 1978) que la presencia de una impureza en un potencial que de otra manera sería periódico, da lugar al separamiento de un estado de la banda considerada. Si el potencial adicional  $U(r)$  introducido por el defecto es positivo, el estado del extremo superior de la banda es el que se separa y su energía está por arriba de la banda. En cambio si  $U(r)$  es negativo, el estado del extremo inferior de la banda es el que se separa y su energía yace por debajo de la banda. Dentro de la banda sólo hay

ligeros desplazamientos de los estados. Mientras que una función de onda dentro de la banda permanece aproximadamente como un función de Bloch delocalizada, la función de onda asociada al estado que se separa es localizada. En la Fig. 3.11 (Madelung, 1978), se reproduce un caso particular de este comportamiento. Consideremos ahora lo que sucede para el caso de un hueco en una red triangular con impurezas. El estado base para un hueco en una red triangular descrita por un hamiltoniano de anarje fuerte sin impurezas está doblemente degenerado. Las dos funciones de onda se encuentran esquematizadas en la Fig. 3.12, donde  $A$  y  $B$  satisfacen  $B = \sqrt{3}A$ .

Cuando se tiene una impureza con autoenergía  $U < -|t|$ , rodeada por seis impurezas  $V$ , y  $U < V - |t|$  ( $t$  es el parámetro de transferencia), el estado ligado de menor energía (el cual corresponde al estado apareado de menor energía) se forma a partir de la solución simétrica del problema sin impurezas ya que ésta tiene una amplitud distinta de cero en un sitio (sitio con autoenergía  $U$ ) rodeado por seis sitios (con autoenergía  $V$ ) con la misma amplitud entre sí. Asimismo, cuando  $V < -|t|$  y  $V < U + |t|$ , el estado ligado de más baja energía se forma a partir de la solución antisimétrica del problema sin impurezas ya que esta solución está constituida por un sitio con amplitud cero (sitio con impureza  $U$ ) rodeado por seis sitios con la misma amplitud (distinta de cero) en valor absoluto. Vernos entonces que, cuando  $V < -|t|$  y  $V < U + |t|$ , la función de onda del estado base del par de huecos es antisimétrica lo cual corresponde a un estado de triplete. Así, el hecho de que el estado base de un par de huecos sea triplete o singulete (dependiendo de los valores de  $U$  y  $V$ ), es una consecuencia de la estructura de las funciones de onda correspondientes al estado base cuando  $U = V = 0$ .

Finalmente cabe señalar que, en el caso de dos electrones con espín total cero, la función de onda correspondiente al estado apareado se forma a partir de la función de onda del estado base correspondiente a  $U = V = 0$ . Este estado base es único, la función de onda es real y tiene la misma amplitud en todos los sitios, por tanto la función de onda del estado apareado tendrá la simetría rotacional de la red de estados efectivos. En este caso podemos aplicar el método desarrollado en la última sección del capítulo 2. Así, la energía de anarje para dos electrones en un estado de singulete  $\Delta = D\rho$  (donde  $D = 2zt$  y  $z$  es el número de primeros vecinos, que en este caso es seis) viene dada de manera implícita por la Ec. (2.27)

$$G_0(\rho)[u + w(1 + \rho)^2 + wu(1 + \rho)] - w(1 + \rho) - wu + 1 = 0,$$

la cual puede resolverse de manera numérica para distintos valores de  $U$  y  $V$ . En este caso  $G_0$  viene dada por:

$$G_0 = \frac{1}{V_{1ZB}} \int_{1ZB} \frac{dK_x dK_y}{1 + \rho - \frac{1}{3}[\cos(K_x) + 2\cos(\frac{K_x}{2})\cos(\frac{\sqrt{3}K_y}{2})]}, \quad (3.9)$$

donde la integral se realiza sobre la primera zona de Brillouin (1ZB) de la red triangular

cuyo volumen es  $V_{12H} = \frac{2t^2}{3\sqrt{3}}$ .

### 3.3 Comparación entre la Red Triangular y las Redes Lineal y Cuadrada

Exceptuando el caso de dos huecos en la red triangular, la energía de amarre en dos dimensiones es siempre más pequeño que en una dimensión para los mismos parámetros  $U$  y  $V$ , lo cual refleja la importancia de la dimensionalidad en los fenómenos correlacionados. Sin embargo, para algunos valores de  $U$  y  $V$ , la energía de amarre para dos huecos con espín total cero en la red triangular es aún mayor que el de dos partículas en la cadena lineal. En este caso la frustración de estados anti-bonding en la red triangular resulta tener un efecto más importante que la dimensión del sistema.

Asimismo, tanto en los sistemas de una como de dos dimensiones, la longitud de coherencia decrece inversamente con la energía de amarre y es casi constante (dentro del formalismo del hamiltoniano de Hubbard extendido) para todos los estados apareados cuando la atracción local es lo suficientemente fuerte para dominar la interacción repulsiva interatómica.

En las Figs. 3.13 y 3.14 se hace una comparación de la energía de amarre y la longitud de coherencia para dos partículas situadas en una red triangular, en una red cuadrada y en una cadena lineal, para algunos regímenes de interacción. Se puede observar que para interacciones fuertes las longitudes de coherencia de dos partículas en una red lineal, en una red cuadrada y en una red triangular coinciden. Esto se debe a que cuando la atracción entre dos partículas es mucho mayor que el parámetro de transferencia, los grados de libertad del sistema dejan de ser una característica importante. En el caso particular de  $V = 0$  y  $U < 0$  (Fig. 3.13) notamos que la energía de amarre para dos electrones con espín total cero en la red triangular es menor que la energía de amarre para dos partículas (electrones o huecos) con espín total cero en la red cuadrada. Esto puede explicarse de la siguiente manera. En la red triangular el número de vecinos es mayor que en la red cuadrada y en la cadena lineal, esto implica que hay una mayor competencia entre la interacción  $U < 0$  que tiende a concentrar a los dos electrones en un mismo sitio y el parámetro de transferencia  $t$  que hace que un electrón salte de un sitio a otro. Sin embargo, la energía de amarre de dos huecos en la red triangular es aún mayor que la de dos partículas en la red cuadrada.

Por otra parte, en el caso particular de  $U = 0$  y  $V < 0$  (Fig. 3.14), el apareamiento de dos partículas en la red cuadrada es similar al de dos electrones en la red triangular, lo cual se debe a que al aumentar el número de vecinos aumenta la energía cinética pero al mismo tiempo aumenta la energía potencial ya que la atracción total es proporcional al número de vecinos.

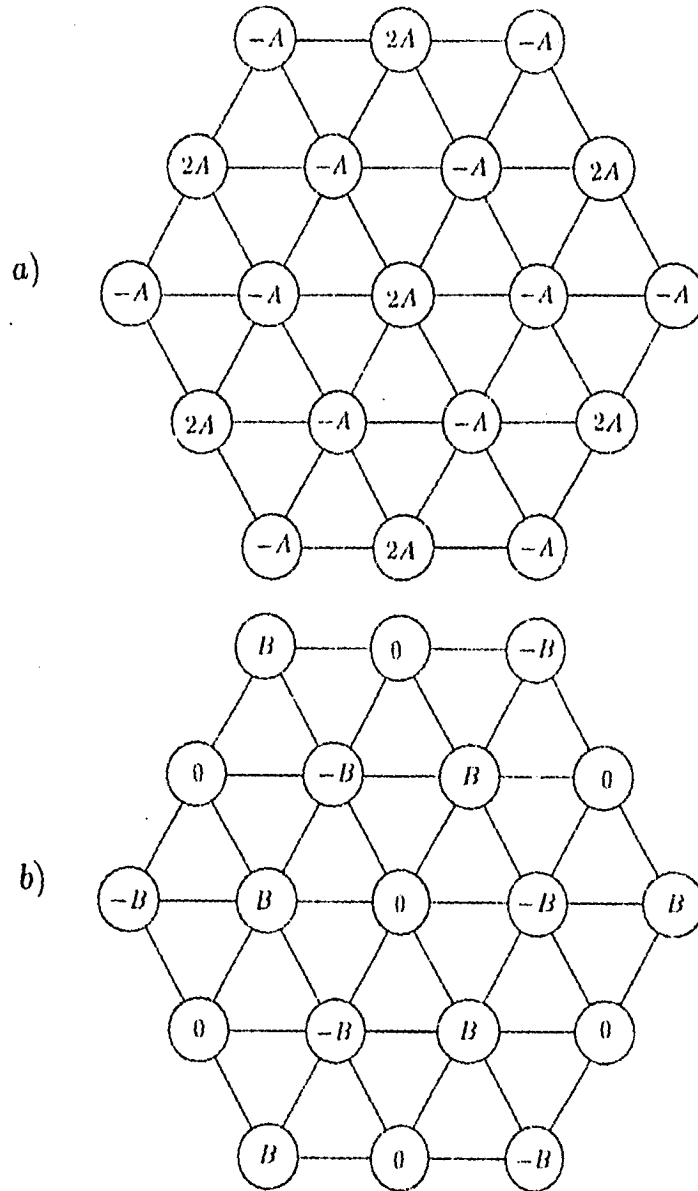


Figura 3.12: Funciones de onda correspondientes al estado base de un hueco en una red triangular sin impurezas. Los sitios se representan por círculos y la amplitud de la función de onda se indica en el interior de éstos.



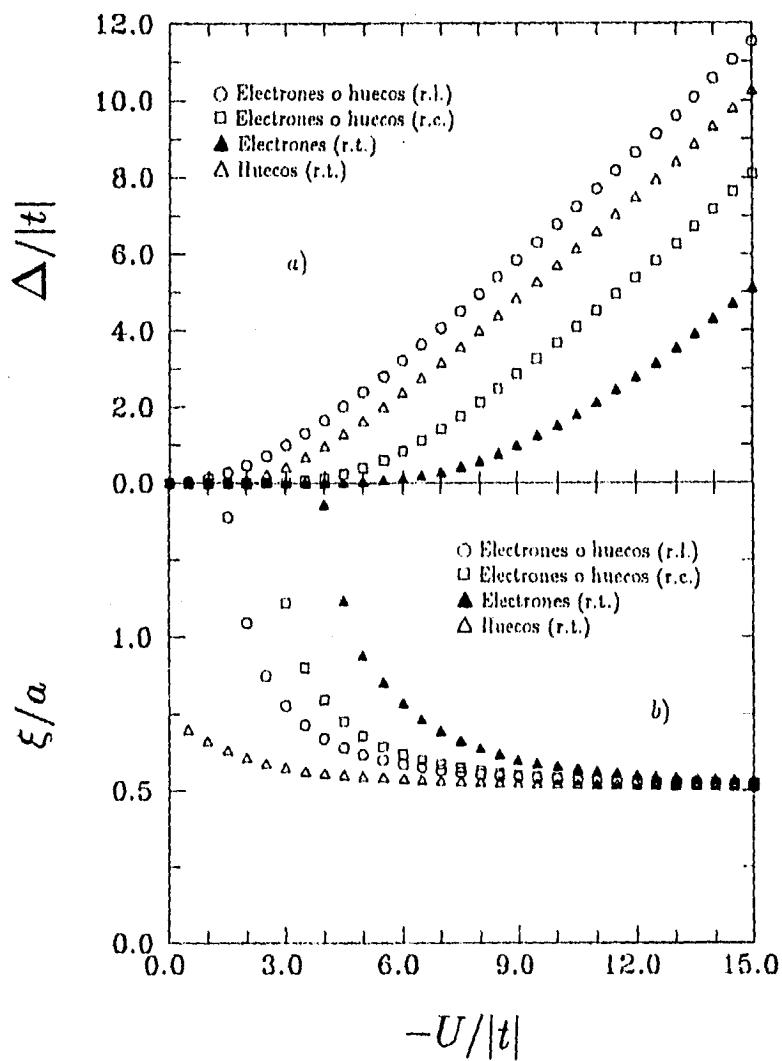


Figura 3.13: Gráficas de (a) la energía de amarre ( $\Delta$ ) y (b) la longitud de coherencia ( $\xi$ ) como función de  $U/|t|$  ( $V = 0$ ), para dos electrones y dos huecos con espín total cero en una red triangular, en una red cuadrada y en una cadena lineal.

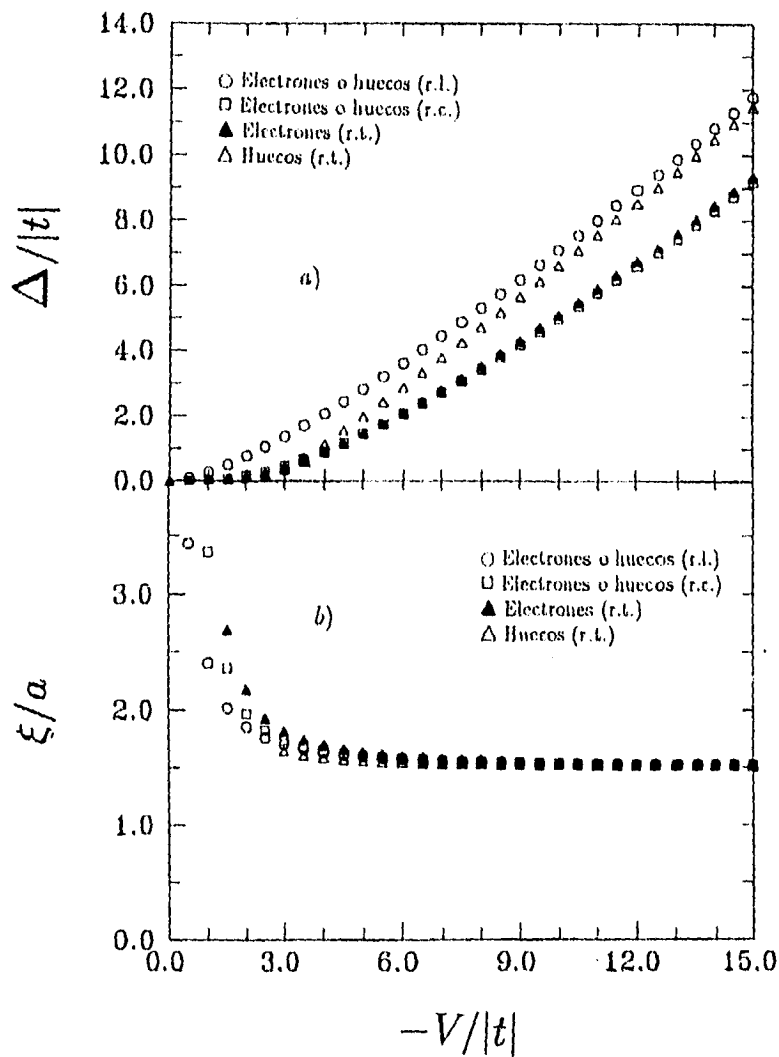


Figura 3.14: Gráficas de (a) la energía de amarre ( $\Delta$ ) y (b) la longitud de coherencia ( $\xi$ ) como función de  $V/|t|$  ( $U = 0$ ), para dos electrones y dos huecos con espín total cero en una red triangular, en una red cuadrada y en una cadena lineal.

Asimismo es notable el comportamiento de la energía de amarre correspondiente a dos huecos en la red triangular ya que, para  $|V|$  pequeña, la energía de amarre es similar al que se tiene para dos electrones en una red bidimensional, mientras que para  $|V|$  grande se observa un comportamiento unidimensional (ver Fig. 3.14). Esto es, existe una transición de dimensionalidad en el comportamiento de dos huecos para  $U = 0$  y  $V < 0$ .

## Conclusiones

En la presente tesis se llevó a cabo un estudio del apareamiento tanto para electrones como para huecos en una red triangular, usando para ello el hamiltoniano de Hubbard extendido así como el método del mapeo. En cuanto a los resultados obtenidos, los puntos más relevantes se mencionan a continuación:

1.- Se encontró que, en la red triangular, existe una asimetría entre el apareamiento de huecos y el de electrones, en contraste con lo que sucede en redes bipartitas (como lo son la red lineal y la red cuadrada), donde hay una simetría completa entre el apareamiento de huecos y el de electrones. Esta asimetría se debe a la frustración de estados anti-enlazantes (*antibonding*) en la red triangular.

2.- En la red triangular, el apareamiento de huecos es más fuerte que el de electrones para todos los regímenes de interacción que considera el hamiltoniano de Hubbard. El hecho de que el apareamiento de huecos sea más fuerte que el de electrones es una consecuencia de que la densidad de estados para huecos en el límite inferior de la banda de energía (sin perturbar) es mayor que la de los electrones.

3.- Se observó que, en una red triangular, el estado base de dos huecos apareados es el triplete para ciertos valores de  $U$  y  $V$ . Esto implica que para estos valores de  $U$  y  $V$ , dos huecos con espín total uno se aparean más fácilmente que dos huecos con espín total cero. Este hecho contrasta con lo que ocurre para dos electrones en las tres redes examinadas (lineal, cuadrada y triangular), ya que en éstas el estado base siempre es singulete.

4.- Al comparar los resultados obtenidos para dos electrones y dos huecos en las tres redes examinadas, se puede observar la importancia de la dimensionalidad y del número de vecinos en la formación de pares de portadores de carga.

5.- En el caso particular de  $U = 0$  y  $V < 0$  se encontró una transición de dimensionalidad en el comportamiento de la energía de amarre para dos huecos (en estado de singulete) en una red triangular. Para  $|V|$  pequeña, la energía de amarre para dos huecos tiene un comportamiento bidimensional, mientras que, para  $|V|$  grande, la energía de amarre se comporta como la de una red unidimensional.

Hay que enfatizar que el método utilizado (del espacio de estados y su mapeo) permite calcular la función de onda de dos partículas, en la base de los estados de configuración, de manera directa y sin ninguna aproximación, a diferencia del enfoque tradicional que supone el desarrollo de la función de onda de muchas partículas en determinantes de Slater (Taylor, 1970).

Asimismo, el método del mapeo permite reducir el tiempo de cómputo empleado para obtener un resultado exacto en comparación con el método convencional de diagonalización exacta. Por ejemplo, en el caso del problema de dos electrones, el tamaño de

la matriz por diagonalizar se incrementa como el cuadrado del tamaño del sistema para la diagonalización exacta mientras que con este método el incremento es lineal. Por consiguiente este método es adecuado para sistemas grandes.

Por otra parte, cabe mencionar que en este trabajo hemos estudiado únicamente el apareamiento de dos partículas. El estado superconductor requiere la condensación de Bose-Einstein de tales pares de partículas. Los resultados obtenidos aquí, son válidos exclusivamente para sistemas con baja densidad de electrones o de huecos, donde correlaciones de tres partículas no son importantes. Para sistemas que contienen muchas partículas, el presente estudio podría considerarse como la aproximación de campo medio a segundos vecinos, puesto que el efecto de los demás electrones se toma en cuenta en forma promedio dentro de los parámetros  $U$  y  $V$ .

Asimismo, se ha mostrado (Hirsch *et al.* 1989; Marsiglio *et al.* 1990a, 1990b) que hamiltonianos que contienen términos que rompen la simetría electrón-hueco y que favorecen el apareamiento de huecos, dan lugar a superconductividad, por lo que el presente estudio es importante dado que, en este caso, es la topología no-bipartita de la red triangular la que induce dicha asimetría favoreciendo el apareamiento de huecos, y no el hamiltoniano de manera explícita.

Por último cabe señalar que, de acuerdo con los resultados obtenidos, se podría esperar una asimetría entre el apareamiento de huecos y el de electrones en redes que presenten frustración de estados anti-enlazantes, lo cual favorecería el apareamiento de huecos. Esto puede ser de interés para el estudio de los materiales superconductores de alta temperatura de transición, ya que en la mayoría de estos sistemas la conducción es por huecos, además de presentar un comportamiento bidimensional (Cyrot y Pavuna, 1992).

# Apéndice A

## Técnica de la Función de Green.

La función de Green independiente del tiempo puede definirse (Economou 1983) como la solución de la ecuación diferencial inhomogénea del tipo

$$[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (\text{A.1})$$

donde  $z$  es una variable compleja con  $\lambda \equiv \text{Re}\{z\}$  y  $s \equiv \text{Im}\{z\}$ .  $L(\mathbf{r})$  es un operador independiente del tiempo, lineal y hermitiano, además de que tiene un conjunto completo de funciones propias  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ , es decir,

$$L(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n \phi_n(\mathbf{r}) , \quad (\text{A.2})$$

donde,  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$  satisface las mismas condiciones a la frontera que  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ .

El estudio de las funciones de Green en el caso cuántico resulta más conveniente realizarlo utilizando la notación de Dirac, para lo cual escribimos las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{r}) &\equiv \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle, \\ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')L(\mathbf{r}) &\equiv \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}' \rangle, \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &\equiv \langle \mathbf{r} | G(z) | \mathbf{r}' \rangle, \\ \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle &\equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| &= 1. \end{aligned}$$

En esta notación se puede escribir

$$\begin{aligned}(z - L)G(z) &= 1 \\ L|\phi_n\rangle &= \lambda_n|\phi_n\rangle \\ \langle\phi_n|\phi_m\rangle &= \delta_{nm} \\ \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| &= 1.\end{aligned}$$

Si los valores propios de  $z - L$  no son cero, es decir, si  $z \neq \{\lambda_n\}$ , podemos escribir la función de,  $G(z)$ , como:

$$G(z) = \frac{1}{z - L}. \quad (\text{A.3})$$

De donde obtenemos

$$G(z) = \frac{1}{z - L} \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \sum_n \frac{1}{z - \lambda_n} |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n}. \quad (\text{A.4})$$

Más explícitamente podemos obtener a  $G(z)$  como:

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dn \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (\text{A.5})$$

o en la representación espacial

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n} + \int dn \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n}. \quad (\text{A.6})$$

Como  $L$  es un operador Hermítico, todos sus valores propios  $\{\lambda_n\}$  son reales. Por tanto, si  $Im\{z\} \neq 0$  tenemos que  $z \neq \{\lambda_n\}$  lo que significa que  $G(z)$  es una función analítica en el plano complejo  $z$  con excepción de los puntos en el espacio real que corresponden a los valores propios de  $L$ . Si  $z = \lambda$ , donde  $\lambda$  pertenece al espectro continuo de  $L$ ,  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$  no está bien definida ya que la integral de la ecuación anterior tiene un polo. Sin embargo, se puede intentar definir  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$  por medio de un proceso límite. En el caso más común, donde las funciones propias asociados con el espectro continuo son extendidos (i. e. no decaen cuando  $r \rightarrow \infty$ ), los límites de  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm is)$  cuando  $s \rightarrow 0^+$  existen pero son diferentes uno de otro. Para sistemas desordenados (Economou 1983) existe la posibilidad de un espectro continuo asociado con funciones propias localizadas (i. e.,

estados que decaen suficientemente rápido cuando  $r \rightarrow \infty$ ). Aquí, solamente trataremos el caso del espectro continuo que consiste de funciones propias extendidas. Para  $\lambda$  que pertenece a este espectro se definen las funciones de Green como sigue:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda + i\epsilon)$$

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda - i\epsilon).$$

Se demuestra fácilmente que

$$G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; z^*). \quad (\text{A.7})$$

Si  $z$  es real,  $z = \lambda$  y  $\lambda \neq \{\lambda_n\}$ , se obtiene de la Ec. (A.7) que  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$  es Hermítica; en particular  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$  es real. Por otro lado, para  $\lambda$  en el espectro continuo, se puede obtener lo siguiente:

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = [G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)]^*,$$

lo cual muestra que

$$\text{Re}\{G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)\} = \text{Re}\{G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)\},$$

y

$$\text{Im}\{G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)\} = -\text{Im}\{G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)\}.$$

Usando la identidad (Merzbacher 1970)

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + iy} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad (\text{A.8})$$

y la Ec. (A.6) podemos expresar la discontinuidad  $\tilde{G}(\lambda) \equiv G^+(\lambda) - G^-(\lambda)$  como

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') - 2\pi \int \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') dn. \quad (\text{A.9})$$

Para los elementos diagonales de la matriz y a partir de la Ec. (A.6) y Ec. (A.8) obtenemos que



$$G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}). \quad (\text{A.10})$$

La cantidad  $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$  es la densidad de estados (DOS) en  $\lambda$ ,  $N(\lambda)$ ;  $N(\lambda)d\lambda$  da el número de estados en el intervalo  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ . La cantidad

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}) \quad (\text{A.11})$$

es la densidad de estados por unidad de volumen. De donde, utilizando las últimas tres ecuaciones obtenemos que

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda)\}. \quad (\text{A.12})$$

Una vez conocida la función de Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ , podemos obtener la solución de la ecuación general

$$\{z - L(\mathbf{r})\}u(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (\text{A.13})$$

donde la función desconocida  $u(\mathbf{r})$  satisface sobre la superficie, las mismas condiciones a la frontera que  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ ;  $f(\mathbf{r})$  es una función dada. Tomando en cuenta la definición de la función de Green, es fácil mostrar que la solución de la ecuación anterior esta dada como

$$u(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)f(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'; \quad z \neq \{\lambda_n\} \quad (\text{A.14})$$

$$u(\mathbf{r}) = \int G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)f(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' + \phi(\mathbf{r}); \quad z = \lambda, \quad (\text{A.15})$$

donde  $\lambda$  pertenece al espectro continuo de  $L$  y  $\phi(\mathbf{r})$  es la solución general de la correspondiente ecuación inhomogénea. Si  $u(\mathbf{r})$  describe físicamente la respuesta de un sistema a una fuente  $f(\mathbf{r})$ , entonces  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  describe la respuesta del mismo sistema a una fuente puntual unitaria colocada en  $\mathbf{r}'$ .

## Apéndice B

### Método de Proyección.

El método de proyección, introducido por Falicov e Yndurain (1975), ha sido de gran importancia para estudiar el comportamiento de los electrones en el sólido, cuando existen interfaces o superficies planas que rompen la simetría translacional en alguna de las direcciones del cristal. Este método consiste esencialmente en descomponer el problema tridimensional, en un problema en el cual las direcciones que conservan la simetría translacional se estudian en el espacio  $\mathbf{k}$ , mientras que la dirección que no conserva dicha simetría se estudia en el espacio real. A continuación, daremos una descripción del método de proyección siguiendo el desarrollo presentado por Wang (1989).

Supongamos que nos interesa estudiar una propiedad particular del cristal, la cual depende solamente de las interacciones entre pares de sitios  $(i, j)$ . En general, toda la información física de interés esta contenida en una matriz  $W(i, j)$  que obedece la siguiente ecuación:

$$W \cdot G = I, \quad (\text{B.1})$$

donde  $G$  es la función de Green asociada a  $W$ . En la Ec. (B.1),  $I$  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. La matriz  $W$  puede representar la matriz de conectividad (que da la estructura cristalográfica del sólido), las interacciones elásticas entre los átomos, las integrales de transpase entre funciones de onda electrónicas, las integrales de salto de otras excitaciones, etc..

Si los valores que toman cada uno de los elementos de la matriz  $W(i, j)$  dependen exclusivamente de las posiciones relativas entre los sitios  $i$  y  $j$  (en otras palabras, existe simetría translacional), entonces, podemos aplicar la transformada de Fourier a la Ec. (B.1) y resolverla en el espacio recíproco. En el caso en que se pierda la invariancia translacional en una de las direcciones cristalograficas, obviamente no se puede aplicar la transformada de

Fourier tridimensional a la Ec. (B.1). Sin embargo, cuando esto sucede, todavía se podrá definir un espacio recíproco bidimensional en las direcciones que conservan la simetría translacional de la siguiente forma:

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

donde  $\mathbf{R}_l(n)$  es la posición de equilibrio de un átomo particular  $l$  en el plano  $n$ ,  $L$  es el número de átomos del plano y  $\mathbf{k}$  es un vector en la zona de Brillouin bidimensional. En esta notación la Ec. (B.1) se puede escribir como:

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

aplicando la transformada de Fourier dada por la Ec. (B.2) obtenemos que:

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

Como  $W(l(n), l''(n'')) = W[\mathbf{R}_l(n) - \mathbf{R}_{l''}(n'')] \equiv W(n, n'', \mathbf{r}_l)$ , siendo  $\mathbf{r}_l = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l''}$ , podemos escribir la Ec. (B.4) de la siguiente forma:

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

Es decir,

$$\sum_{n''} W_{\mathbf{k}}(n, n'') G(n'', n') = \delta_{nn'} \quad (\text{B.6})$$

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

Este método de proyección, es totalmente general y se puede utilizar para estudiar prácticamente todos los cristales y todos los tipos de interacciones, siempre y cuando la matriz  $W$  tenga una dependencia exclusivamente de las posiciones relativas entre los átomos.

## Apéndice C

# Apareamiento Electrónico en la Cadena Lineal y en la Red Cuadrada.

En este apéndice analizaremos, a partir del hamiltoniano de Hubbard extendido, el apareamiento de dos electrones tanto en el estado de singulete como en el estado de triplete, en una cadena lineal y en una red cuadrada (Navarro y Wang 1992a, 1993); usando el método del espacio de estados y su mapeo. Se presentan los resultados que se han obtenido para la energía de amarre o *gap* ( $\Delta$ ), la longitud de coherencia ( $\xi$ ) y el diagrama de fases entre el estado normal (estado no apareado) y el estado apareado (Navarro y Wang 1992b).

En el caso de la cadena lineal, después de proyectar el arreglo de estados de dos dimensiones a una red unidimensional efectiva, se llevó a cabo una diagonalización numérica del hamiltoniano de amarre fuerte para 301 estados efectivos. En el caso de la red cuadrada el cálculo numérico se llevó a cabo en una red bidimensional de 2401 estados efectivos.

Los cálculos se realizaron para los diferentes regímenes de interacción que considera el hamiltoniano de Hubbard extendido a través de los parámetros  $U$  y  $V$ .

En las Figs. C.1 y C.2 se muestra la energía de amarre como función de los parámetros de interacción intraatómica  $U$  e interatómica  $V$ , para dos electrones con espín total cero, en una cadena lineal y en una red cuadrada respectivamente.

En las Figs. C.1 y C.2 también se muestra la transición de fase entre el estado ligado y el estado no ligado para los distintos regímenes de interacción. En la frontera del plano con  $\Delta = 0$  se observa el diagrama de fase entre el estado apareado y el estado no apareado. Es importante hacer notar que en los casos particulares (a)  $V = 0$  y  $U \neq 0$  y (b)  $U = 0$  y  $V \neq 0$ , los resultados para la energía de amarre coinciden con los resultados obtenidos por Micnas *et al.* (1990).

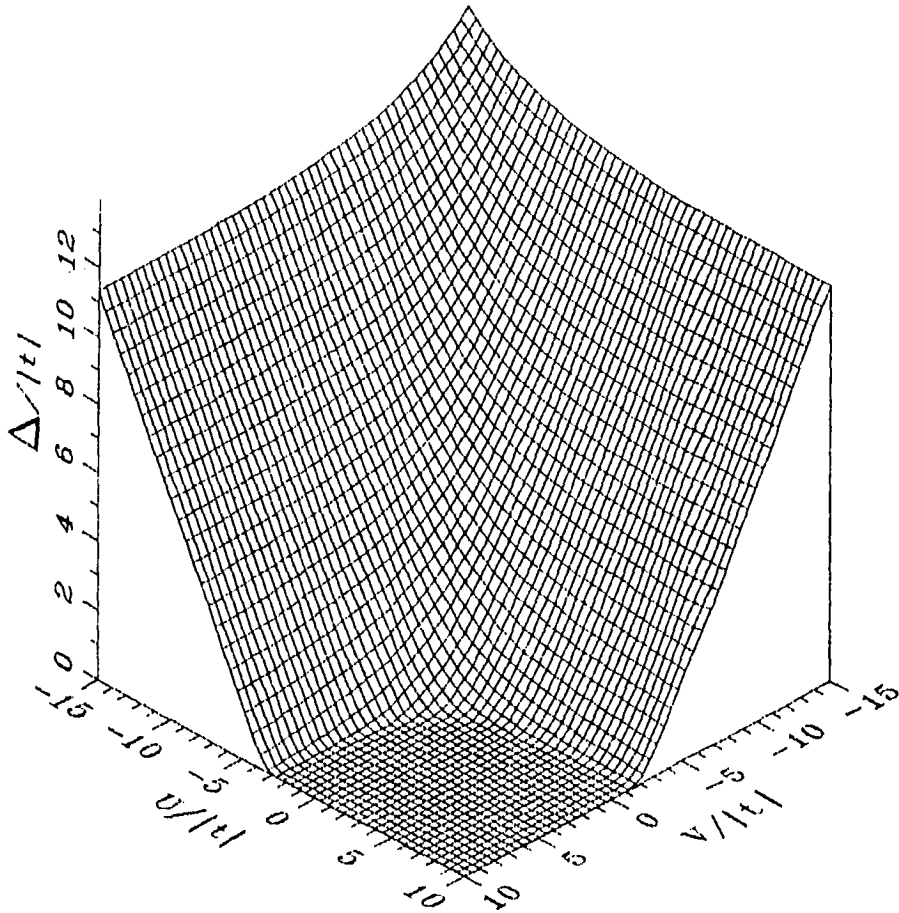


Figura C.1: Energía de amarre electrónico ( $\Delta$ ) para dos electrones con espín total cero en una cadena periódica, en función de los parámetros del hamiltoniano de Hubbard extendido. En la frontera del plano con  $\Delta = 0$ , se observa el diagrama de fase entre el estado apareado y el no apareado.

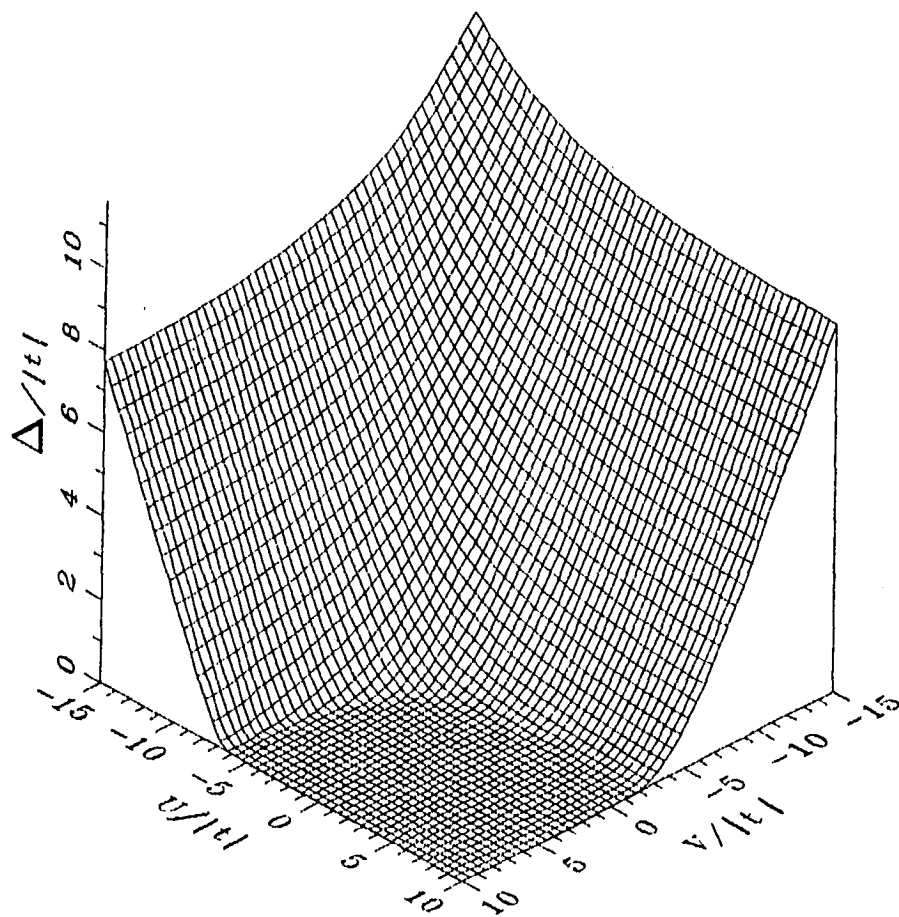


Figura C.2: Energía de amarre ( $\Delta$ ) para dos electrones con espín total cero en una red cuadrada, en función de los parámetros  $U/|t|$  y  $V/|t|$ .

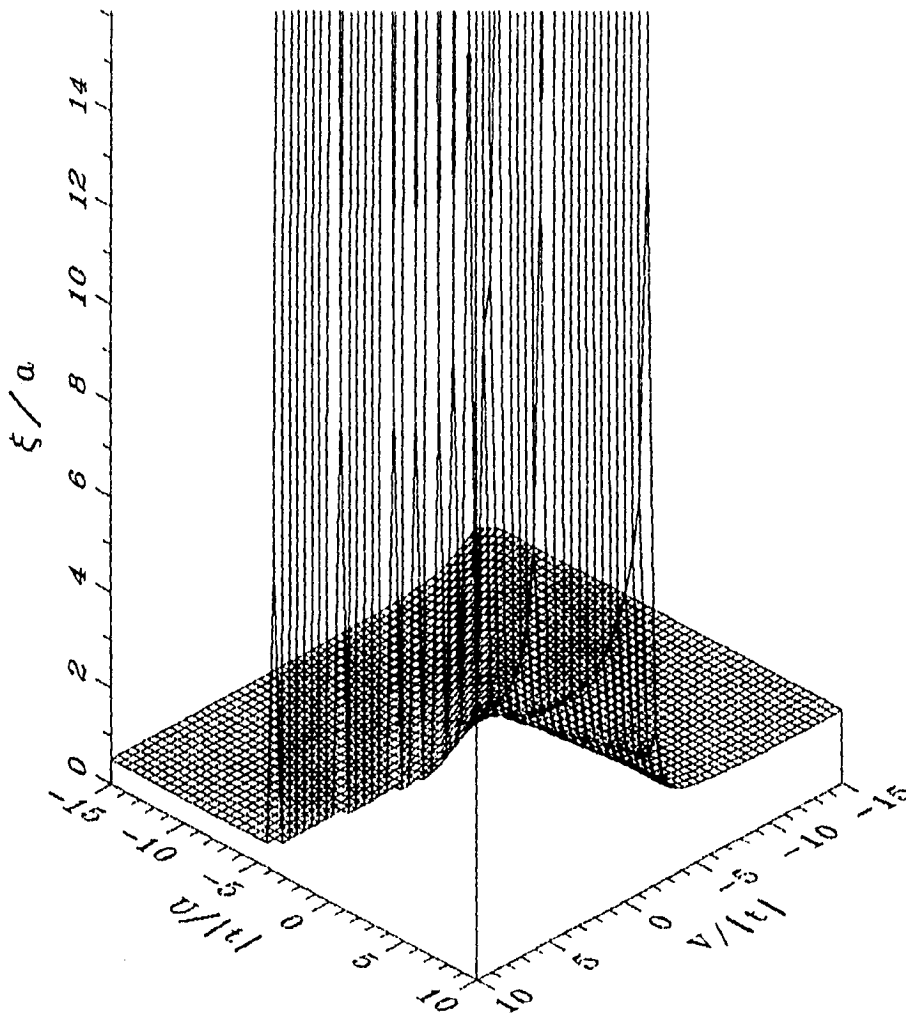


Figura C.3: Longitud de coherencia ( $\xi$ ) vs.  $U/|t|$  y  $V/|t|$  para dos electrones con espín total cero en una cadena periódica.  $\xi$  es infinita para estados no apareados.

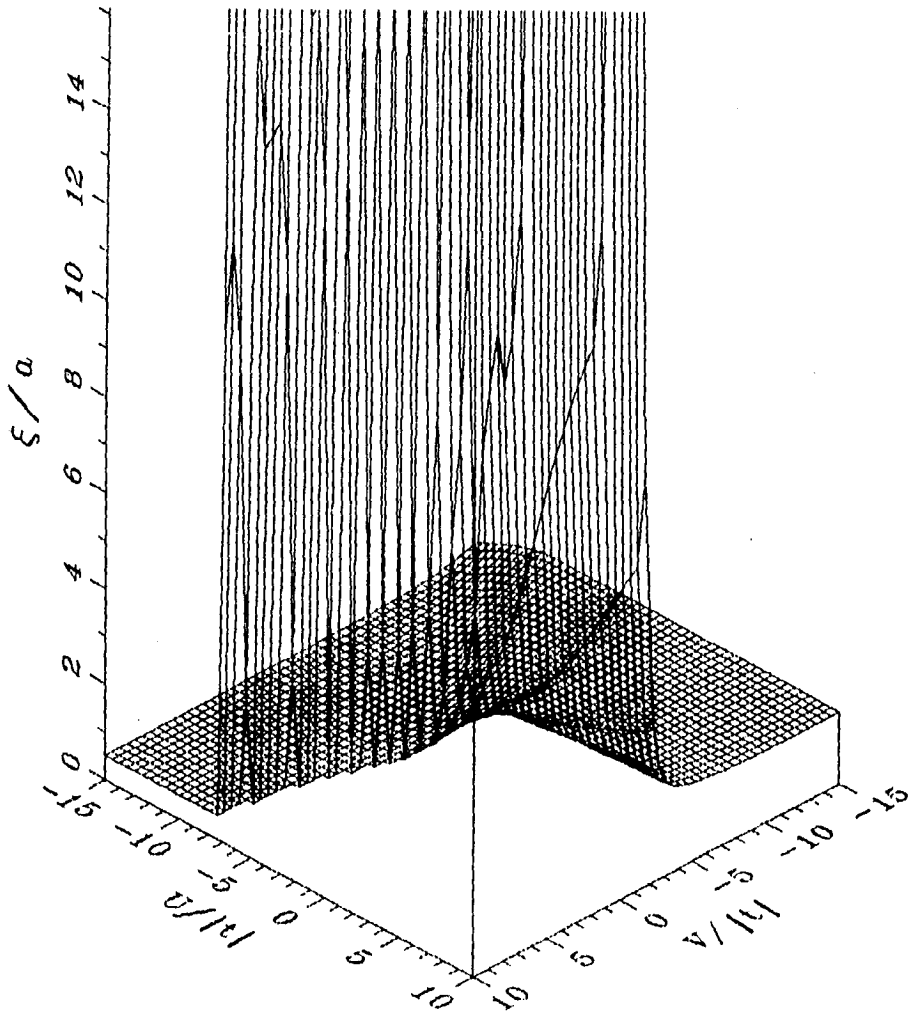


Figura C.4: Longitud de coherencia ( $\xi$ ) para dos electrones con espín total cero en una red cuadrada, como función de los parámetros  $U/t$  y  $V/t$ .



En las Figs. C.3 y C.4 se muestra el comportamiento de la longitud de coherencia en función de  $U$  y  $V$  para dos electrones con espín total cero en una red lineal y en una red cuadrada, respectivamente. Se puede observar que para los estados no ligados,  $\xi$  tiene la longitud del sistema y para los estados ligados  $U > 0$  y  $V < 0$ , decrece inversamente con la energía de anarje como en el caso de la teoría BCS (Bardeen *et al.* 1957). Cabe mencionar que cuando  $V < 0$  y  $U > 0$ , la longitud de coherencia es siempre más grande que el parámetro de la red.

En el caso de una dimensión se pudo encontrar una solución analítica tanto para la energía de amarre ( $\Delta$ ) como para la longitud de coherencia ( $\xi$ ) cuando  $V = 0$ , caso que corresponde al modelo de Hubbard simple. Esta solución se obtiene aplicando la técnica de la función de Green al hamiltoniano de amarre fuerte en una cadena con una impureza, en este caso con energía  $U$ , ya que el problema de Hubbard se ha mapeado a este problema de amarre fuerte. Para la cadena periódica efectiva con el parámetro de hopping  $\beta = 2t\cos(Ka/\sqrt{2})$ , se analiza el caso de  $K = 0$  con el fin de calcular la energía de amarre exclusivamente. La función de Green para la cadena lineal está dada por (Economou 1983)

$$G_0(n, l; E) = \frac{1}{\sqrt{E^2 - D^2}} \left( \frac{E}{D} - \sqrt{\left(\frac{E}{D}\right)^2 - 1} \right)^{|l-n|}, \quad (C.1)$$

donde  $E$  es la energía,  $D = |2zt|$  es el ancho de la banda para una sola partícula y  $z$  es el número de coordinación.

Por otra parte para una cadena que contiene una impureza situada en el sitio 0 y con *auto*-energía  $U$ , se cumple

$$G_0(0, 0; E_{imp}) = \frac{1}{U}. \quad (C.2)$$

Haciendo  $n = l = 0$  en la Ec. (C.1), e igualándola con ésta última ecuación obtenemos

$$G_0(0, 0; E_{imp}) = \frac{1}{\sqrt{E_{imp}^2 - D^2}} = \frac{1}{U}. \quad (C.3)$$

de donde se sigue que

$$E_{imp} = \sqrt{U^2 + D^2}. \quad (C.4)$$

Por consiguiente, la energía de amarre  $\Delta \equiv |E_{imp}| - D$  viene dada por

$$\Delta = D \left( \sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2} - 1 \right). \quad (C.5)$$

Ahora bien, para calcular la longitud de coherencia escribamos las funciones de onda propias ( $|\psi\rangle$ ) del hamiltoniano de amarre fuerte que describe a la red lineal efectiva como:

$$|\psi\rangle = \sum_n b_n |n\rangle, \quad (C.6)$$

donde hemos tomado a las funciones de Wannier ( $|n\rangle$ ) como funciones base .

Para una red lineal con una impureza  $U$  situada en el sitio 0, los coeficientes  $b_n$  vienen dados por (Economou 1983)

$$b_n = \frac{G'_0(n, 0; E_{imp})}{\sqrt{-G'_0(0, 0; E_{imp})}}, \quad (C.7)$$

siendo  $G'_0(0, 0; E_{imp})$  la derivada de la función de Green con respecto a la energía, evaluada en  $E = E_{imp}$ . Además consideraremos que el parámetro de red es igual a la unidad ( $a = 1$ ).

De la Ec. (C.1), obtenemos:

$$\frac{dG_0(0, 0; E)}{dE} \Big|_{E=E_{imp}} = \frac{-E_{imp}}{(E_{imp}^2 - D^2)^{3/2}}$$

Pero  $E_{imp} = \sqrt{U^2 + D^2}$ . Por consiguiente

$$G'_0(0, 0; E_{imp}) = \frac{-\sqrt{U^2 + D^2}}{|U|^3}. \quad (C.8)$$

Ahora bien haciendo  $l = 0$  en la Ec. (C.1) y sustituyéndola, junto con la Ec. (C.8), en la expresión que tenemos para los coeficientes  $b_n$  (Ec. (C.7)), obtenemos:

$$b_n = \frac{1}{B(\sqrt{U^2 + D^2} - |U|)^{|n|}} \left( \frac{1}{|U|} \sqrt{U^2 + D^2} \right)^{|n|/2}. \quad (C.9)$$

De esta última relación se sigue que

$$b_0 = \frac{1}{\left(\frac{1}{|U|}\sqrt{U^2 + D^2}\right)^{1/2}}, \quad (\text{C.10})$$

por lo que, reescribiendo la Ec. (C.9) en términos del coeficiente  $b_0$  (Ec. (C.10)), se obtiene

$$b_n = b_0 \left[ \frac{1}{D} (\sqrt{U^2 + D^2} - |U|) \right]^{|n|}. \quad (\text{C.11})$$

A partir de nuestra definición de  $\xi$ , es decir,  $|b_\xi|^2 = |b_0|^2/c$  y considerando la Ec. (C.11), tenemos:

$$|b_\xi|^2 \equiv |b_0|^2 \left( \frac{1}{D} \sqrt{U^2 + D^2} - |U| \right)^{2\xi} = \frac{|b_0|^2}{c},$$

de donde obtenemos, finalmente, la siguiente expresión para la longitud de coherencia:

$$\xi = \frac{-1}{2 \ln \left( \sqrt{1 + \left(\frac{U}{D}\right)^2} - \left|\frac{U}{D}\right| \right)}. \quad (\text{C.12})$$

Cabe hacer notar que con este método (espacio real) llegamos exactamente a los mismos resultados que se obtuvieron para la cadena lineal con el método utilizado en el capítulo 2 (espacio  $K$ ).

Finalmente, en la Fig. C.5 se hace una comparación entre la energía de amarre correspondiente a dos partículas que forman un estado de singulete en el límite de  $U \rightarrow \infty$  y la energía de amarre correspondiente a dos partículas que forman un estado de triplete, para la red cuadrada. Se observa que, para el estado de singulete, la energía de amarre es mayor que la energía de amarre correspondiente al estado de triplete. En el caso de dos partículas en la cadena lineal, la energía de amarre correspondiente al estado de triplete coincide con la energía de amarre correspondiente al estado de singulete con  $U \rightarrow \infty$  (conforme  $U$  crece, la energía de amarre correspondiente al estado de singulete va disminuyendo hasta que coincide con el correspondiente al estado de triplete). Esto es, para dos partículas en una cadena lineal, la condición de exigir una función de onda espacial antisimétrica (estado de triplete) es equivalente a hacer tender  $U$  a infinito.

En ambas redes (lineal y cuadrada), el estado base para dos partículas interaccionando a través del hamiltoniano de Hubbard extendido siempre es singulete.

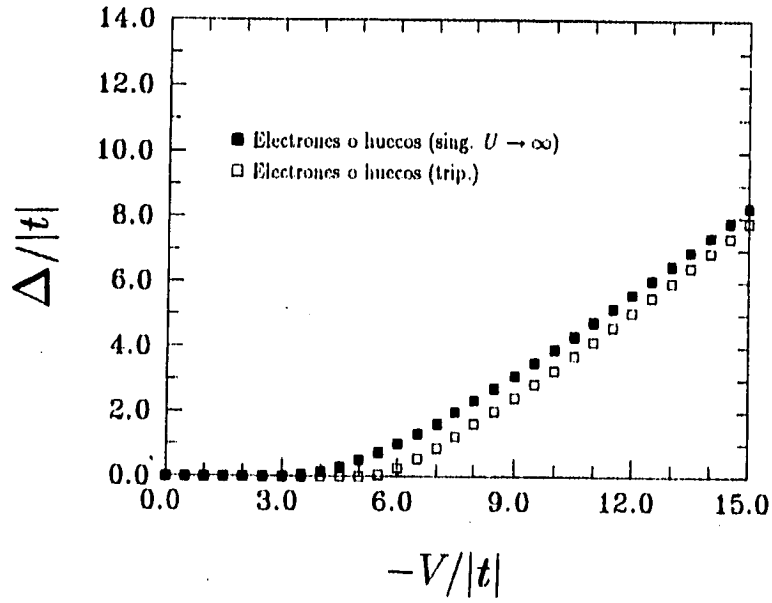


Figura C.5: Comparación entre la energía de amarre ( $\Delta$ ) como función de  $V/|t|$ , correspondiente a dos partículas con espín total uno y la correspondiente a dos partículas con espín total cero en el límite  $U \rightarrow \infty$ , en una red cuadrada.

# Bibliografía

- Adler D. 1968, *Solid State Physics*, Vol. **21**, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, New York).
- Alexandrov A. and J. Ranninger, 1981, *Phys. Rev. B* **24**, 1164.
- Altmann Simon L. 1991, *Band Theory of Solids an Introduction from the Point of View of Symmetry*, (Clarendon Press, Oxford).
- Anderson P. W. 1975, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953.
- Ashcroft N.W., N. D. Mermin, 1976, *Solid State Physics*, (Holt, Rinehart and Winston, New York).
- Balachandra A. P., E. Ercolessi, G. Morandi y A. M. Srivastova, 1990, *Int. J. Mod. Phys. B* **4**, 2057.
- Callaway J., D. P. Chen, D. G. Kanhere y Li Qiming, 1990, *Phys. Rev. B* **42**, 465.
- Cyrot M. y D. Pavuna, 1992, *Introduction to Superconductivity and High- $T_c$  Materials*, (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong).
- Davidov A.S. 1981, *Teoría del Sólido*, (Editorial Mir, Moscú).
- Economou E. N. 1983, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. **7**, Segunda Edición, (Springer, Berlín, Heidelberg, New York).
- Enz Charles P. 1992, *A Course on Many-Body Theory Applied to Solid-State Physics*, Lectures Notes in Physics, Vol. **11**, (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong).
- Falicov L. M. y F. Yndurain, 1975, *J. Phys. C* **8**, 147.
- Fawcett E. 1988, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 209.
- Fulde Peter, 1993, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. **100**, Second Edition, (Springer, Berlín, Heidelberg, New York).
- Grüner G. 1988, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129.
- Gradshteyn I.S. e I. M. Ryzhik, 1980, *Table of integrals, series and products*, (Academic Press, New York).
- Hirsch J. E. 1980, *Phys. Rev. B* **20**, 5259.
- Hirsch J. E. y D. J. Scalapino, 1985, *Phys. Rev. B* **32**, 117.
- Hirsch J. E. y F. Marsiglio, 1989, *Phys. Rev. B* **39**, 11515.
- Horiguchi T. 1972, *J. Math. Phys.* **13**, 1411.
- Hubbard J. 1963, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238.
- Ibach H. y H. Lüth, 1991, *Solid State Physics*, (Springer, Berlín, Heidelberg, New York).

- Kittel C. 1963, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, New York).
- Kittel C. 1976, *Introduction to Solid State Physics 5th edition* (John Wiley & Sons, New York).
- Kotliar G. y A. E. Ruckenstein, 1986, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1362.
- Lavagna M. 1991, *Phys. Rev. B* **41**, 142 (1990); *Inter. J. Mod. Phys.* **5**, 885.
- Lieb E. H. y F. Y. Wu, 1968, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445.
- Lin H. Q., J. E. Hirsch y D. J. Scalapino, 1988, *Phys. Rev. B* **37**, 7359.
- Little W. A. 1964, *Phys. Rev. A* **134**, 1416.
- Long M.W. y Fehrenbacher, 1990, *J.Phys.Condens.Matter* **2**, 10343.
- Long M.W. 1991, en *The Hubbard Model* Ed. M. Rasetti, (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong).
- Madelung O. 1978, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Series in Solid State Sciences **2**, (Springer, Berlín, Heidelberg, New York).
- Marsiglio F. y J. E. Hirsch 1990a, *Physica C* **171**, 554.
- Marsiglio F. y J. E. Hirsch 1990b, *Phys. Rev. B* **41**, 6435.
- Mattis D.C. 1985, *The Theory of Magnetism II*, Springer Series in Solid State Sciences **55**, (Springer, Berlín, Heidelberg, New York).
- Metzner W. y D. Vollhardt, 1989, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 321.
- Micnas R., J. Ranninger y S. Robaszkiewicz, 1988, *Journal de Physique* **12**, C8-2221.
- Micnas R., J. Ranninger y S. Robaszkiewicz, 1990, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 113.
- Mott N. F. y W. Jones, 1958, *The theory of Properties of Metals and Alloys* (Oxford University Press, Oxford).
- Navarro O. 1992, Tesis Doctoral, Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Navarro O. y C. Wang, 1992a, *Rev. Mex. Fis.* **38**, 553.
- Navarro O. y C. Wang, 1992b, *Solid State Commun.* **83**, 473.
- Navarro O. y C. Wang, 1993, *Surface Science* **287/288**, 622.
- Pickett W. E. 1989, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433.
- Ruvalds J. 1987, *Phys. Rev. B* **35**, 8869.
- dos Santos Raimundo R. 1993, *Phys. Rev. B* **48**, 3976.
- Taylor P. L. 1970 *A Quantum Approach to the Solid State*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ).
- Trugman S. A. 1990, en *Applications of Statistical and Field Theory Methods to Condensed Matter*, Eds. D. Baeriswyl et al, (Plenum Press, New York).
- Wang C. 1988, Tesis Doctoral, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F..

- White S. R., D. J. Scalapino, R. L. Sugar y N. E. Bickers, 1989a, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1523.
- White S. R., D. J. Scalapino, R. L. Sugar, E. Y. Loh, J. E. Gubernatis and R. T. Scalettar, 1989b, *Phys. Rev. B* **40**, 506.
- Ziman J. M. 1972, *Principles of the Theory of Solids*, Second Edition, (Cambridge University Press, Cambridge).
- Ziman J. M. 1979, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, London).